

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VICENTE LIRA KUPFER

**COMPÓSITOS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) - PVA CONTENDO
PALIGORSQUITA/CORANTES AZO.**



CURITIBA

2014

VICENTE LIRA KUPFER

**COMPÓSITOS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) - PVA CONTENDO
PALIGORSQUITA/CORANTES AZO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química – Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2014

K96c

Kupfer, Vicente Lira

Compósitos de poli (álcool vinílico) - PVA contendo paligorsquita/corantes
AZO/ Vicente Lira Kupfer. – Curitiba, 2014.
80f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências exatas,
Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Fernando Wypych .
Bibliografia: p. 77-80.

1. Compósitos poliméricos. 2. Corantes. 3. Compostos orgânicos -
Nitrogênio. 4. Paligorsquita. 5. Polímeros de vinil. I. Universidade Federal do
Paraná. II.Wypych, Fernando. III. Título.

CDD: 547.869

TERMO DE APROVAÇÃO

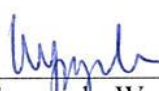
**COMPÓSITOS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) - PVA CONTENDO
PALIGORSQUITA/CORANTES AZO**

por


VICENTE LIRA KUPTER

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador:



Prof. Dr. Fernando Wypych
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Anderson Wellington Rinaldi
Dep. de Química – UEM



Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 06 de outubro de 2014.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pela vida, saúde, perseverança

Ao professor Dr. Fernando Wypych pela sua orientação, incentivo, apoio, compreensão, e pelos valiosos conhecimentos transmitidos ao longo destes dois anos.

Aos professores Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa e Dr. Fábio Souza Nunes por terem aceitado compor a banca de qualificação, dando sugestões de grande importância para a melhoria deste trabalho.

Aos professores Dr. Andrelson Wellington Rinald, Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa que aceitaram compor a banca de defesa, avaliando e dando sugestões de grande importância para o trabalho desenvolvido.

A todos aqueles que fazem ou fizeram parte proporcionando conhecimentos, aprendizagem e amizade, como o pessoal do Laboratório de Química de Materiais Avançados - LAQMA, aos colegas de laboratório Ademir Zmmermann e Silvia Jaerger pelo apoio e auxílio na realização dos trabalhos e experimentos. Aos colegas Roger Borges e Fábio Lisboa pela dedicação em realizar as medidas de raios X. Aos demais colegas Ana Cursino, Leandro Zatta e Eduardo Paiva pelo apoio em todas as horas, risadas e momentos de alegria e tristeza, e também por todas as dicas, correções, análises, onde cada um sabe da sua grande importância para mim.

Aos meus pais José Roberto Kupfer e Teresinha Lira Kupfer pelo grande esforço que fizeram para proporcionar a formação do caráter e a educação aos filhos.

À minha namorada Évelyn Casadias pela paciência, dedicação e companheirismo.

Aos meus amigos, colegas e até mesmo conhecidos, não fazendo distinções, Cleiser Thiago, Genilson Reinaldo, Felipe Manfroí, Carol Breda, Carol Pinheiro, Luzia Perez, Keila Batista, Hellenicy Rezende, Priscila Vinholi, Paulo Roberto, Mauricio Papi, Ava Gevaerd, Eduardo Bindewald e Michele, entre outros que não recordo no momento, pela sua fiel amizade contribuindo com esta caminhada.

À professora Sônia Faria Zawadzki pela elaboração das análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Ao Professor Dr. Wido Herwig Schreiner, pelas análises de XPS.

Ao PPGQ pela oportunidade ofertada.

A UFPR pela estrutura física. A todos que contribuíram de alguma forma com esta caminhada.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Muito Obrigado.

RESUMO

Materiais compósitos poliméricos têm contribuído de forma intensa no desenvolvimento de novos materiais para aplicações variadas, especialmente na indústria esportiva, automobilística e aeroespacial. Atualmente os materiais compósitos mais estudados envolvem o uso de cargas de argilominerais ou materiais lamelares sintéticos. Poucos são os exemplos que envolvem a utilização de materiais fibrosos de origem natural. Neste contexto é importante relembrar a utilização da paligorsquita, que é um filossilicato de magnésio e alumínio utilizado pela civilização Maya na formulação do pigmento Azul Maya (Maya Blue), que se mostrou resistente à decomposição mesmo quando em contato com intempéries por mais de 1200 anos, abrindo uma nova possibilidade de investigar um material multifuncional entre a paligorsquita e corantes azo. Após a interação do argilomineral fibroso com os corantes alaranjado de metila e vermelho congo, os materiais híbridos foram utilizados como cargas funcionais em uma matriz de poli (álcool vinílico) – PVA. Os materiais compósitos coloridos, homogêneos e transparentes obtidos por *casting* úmido foram caracterizados por várias técnicas instrumentais, onde se observou um ganho nas propriedades mecânicas do PVA, especialmente com teores de cargas na ordem de 1 a 3%. Essa metodologia abre os horizontes para a utilização de materiais fibrosos de origem natural como cargas funcionais coloridas em polímeros, especialmente aqueles com propriedades hidrofílicas.

Palavras-chave: Material híbrido; Corantes azo; Paligorsquita; Poli(álcool vinílico); Nanocompósitos; Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

Polymer composite materials have intensely contributed to the development of new materials used in several applications, especially in sportive, automobilist and aerospace industries. Currently, the most studied composites involve the use of clay minerals or layered synthetic materials. There are just a few examples with fibrous materials from natural origin. In this regard of fibrous materials use, it is worth reminding the use of palygorskite, which is a magnesium aluminium phyllosilicate used notably by the pre-Columbian Maya civilization for the manufacturing of Maya Blue pigment, which was very resistant to decomposition, even after facing extreme climatic conditions for over 1200 years, opening a new possibility to investigate a multifunctional material based on palygorskite and azo dyes. After the interaction between the fibrous clay mineral with the dyes methyl orange and Congo red, it was used as a functional fillers in a matrix of poly (vinyl alcohol) – PVA. The colored, transparent and homogeneous composite materials obtained by wet casting were characterized by several instrumental techniques from which was observed an increase in the mechanical properties of PVA, especially with fillers content level from 1 to 3%. This methodology opens up the horizons for the use of fibrous materials of natural origin as colored functional fillers in polymers, especially those with hydrophilic properties.

Keywords: Hybrid Material; Azo Dyes; Palygorskite; Poly (vinyl alcohol); Nanocomposites; Mechanical Properties.

LISTA DE ABREVIATURAS

Na-ALM - Sal de sódio do corante alaranjado de metila

Na-VC - Sal de sódio do corante vermelho congo

PGS - Paligorsquita

PGS-A - Paligorsquita tratada com acido

PGS/ALM - Paligorsquita contendo o corante Alaranjado de metila

PGS/VC - Paligorsquita contendo o corante Vermelho congo

PVA - Poli (álcool vinílico)

DRX - Difractometria de raios X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

Δ_c - Entalpia de Cristalização

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

FTIR - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA/DTA - Análise termogravimétrica e termo-diferencial

UV-Vis - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

BET - Brunauer-Emmet-Teller

BJH - Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

LISTA DE FIGURA

- FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE BOLAS (ÁTOMOS), (a) GEOMETRIA TETRAÉDRICA PARA CÁTIOS Si^{+4} . E (b) (c) GEOMETRIA OCTAÉDRICA PARA CÁTIOS DE Al^{+3} , Fe^{+3} OU Mg^{+2} . ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY, SOFTWARE DE USO LIVRE. 3
- FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DE BOLAS (ÁTOMOS) DE FOLHAS TETRAÉDRICAS E OCTAÉDRICAS DO ARGILOMINERAIS DO TIPO DIOCTAEDRAL (a). VISTA LATERAL DA FOLHA TETRAÉDRICA E (b), LAMELA OBTIDA. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY, SOFTWARE DE USO LIVRE. 4
- FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DE BOLAS (ÁTOMOS) DA CONDENSAÇÃO DAS FOLHAS TETRAÉDRICAS E OCTAÉDRICAS DO ARGILOMINERAIS DO TIPO DIOCTAEDRAL DA FOLHA OCTAÉDRICA. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY, SOFTWARE DE USO LIVRE. 4
- FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DE BOLAS (ÁTOMOS) DAS LAMELAS DOS ARGILOMINERAIS, TIPO 1:1 (a) E TIPO 2:1 (b). ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY, SOFTWARE DE USO LIVRE. 5
- FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DE BOLAS (ÁTOMOS) ESQUEMÁTICO DA ESTRUTURA CRISTALINA DA PALIGORSQUITA. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY, SOFTWARE DE USO LIVRE. 6
- FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE SÍTIOS DE ADSORÇÃO DA SUPERFÍCIE DA ESTRUTURA FIBRA DA PALIGORSQUITA. 7
- FIGURA 7 - ESTRUTURA DOS CORANTES AZO NA FORMA DE SAIS DE SÓDIO UTILIZADO NOS MATERIAIS HÍBRIDOS, (a) ALARANJADO DE METILA, (b) VERMELHO CONGO. 10
- FIGURA 8 - ESTRUTURAS DO SAL DE SÓDIO DOS CORANTES AZO. (a) ALARANJADO DE METILA, (b) VERMELHO CONGO. 17

FIGURA 9 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA (A) PALIGORSQUITA “*IN-NATURA*” E (b) PALIGORSQUITA TRATADA COM ÁCIDO CLORÍDRICO. CONTAMINANTES: ESMECTITA = S, QUARTZO = Q. 18

FIGURA 10 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (a-I) E PGS/VC (a-II) E DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES, ALARANJADO DE METILA (b-I), VERMELHO CONGO (b-II). CONTAMINANTE: (QUARTZO = Q)..... 19

FIGURA 11 - SÓLIDOS NAS DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO, (a) (PGS), (b) (Na-ALM), (c) (Na-VC), (d) (PGS/Na-ALM), (e) (PGS/Na-ALM-T), (f) PGS/ALM, (g) (PGS/Na-VC), (h) (PGS/Na-VC-T) E (i) PGS/VC..... 20

FIGURA 12 - ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DE UV-VIS NORMALIZADO, DO SAL DE SÓDIO DOS CORANTES AZO, ALARANJADO DE METILA (I-a), VERMELHO CONGO (II-a), PGS/ALM (I-b), PGS/VC (II-b) E PALIGORSQUITA (I-c, II-c). 22

FIGURA 13 - ESPECTROS DE UV-VIS DO SAL DE SÓDIO DOS CORANTES EM PH ÁCIDO OU ALCALINO, EM SOLUÇÃO AQUOSA COM A CONCENTRAÇÃO $3,5 \times 10^{-5}$ MOL/L ALARANJADO DE METILA I (a) PH 2,25 E (b) 6,25 PH, $7,5 \times 10^{-5}$ MOL/L VERMELHO CONGO II (a) PH 2,95 E (b) PH 9,58. 24

FIGURA 14 - ESPECTRO DE FTIR DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (A-I) E PGS/VC (a-II) E DOS MATERIAIS DE PARTIDAS PALIGORSQUITA “*IN-NATURA*” (b-i E b-II) E DO SAL DE SÓDIO DOS CORANTES, ALARANJADO DE METILA (c-I), VERMELHO CONGO (c-II). 25

FIGURA 15 - ESPECTRO DE FTIR DA PALIGORSQUITA “*IN-NATURA*” (a) E DA PALIGORSQUITA TRATADA SEGUNDO PROCESSO DE SÍNTESE, SEM A ADIÇÃO DOS CORANTES AZO (b). 26

FIGURA 16 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO DA PALIGORSQUITA (a) E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (c) E PGS/VC (d). ... 27

FIGURA 17 - CURVAS DE TGA/DTA PARA O ARGILOMINERAL “ <i>IN-NATURA</i> ” (I) E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (II) E PGS/VC (III).	29
FIGURA 18 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS DO ARGILOMINERAL “ <i>IN-NATURA</i> ” (I-a), E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (II-b) E PGS/VC (III-c). VOLTAGEM 15KV E AMPLIAÇÃO DE 5000X.	31
FIGURA 19 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS PONTUAL DO ARGILOMINERAL “ <i>IN-NATURA</i> ” (A), E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (b) E PGS/VC (c). VOLTAGEM 5KV E AMPLIAÇÃO DE 15000X.	32
FIGURA 20 - ESPECTROS DE XPS DO ARGILOMINERAL “ <i>IN-NATURA</i> ” (I) E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS, PGS/ALM (II) E PGS/VC (III).	34
FIGURA 21 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS SÓLIDOS COM AMPLIAÇÕES DE 5.000X (1 μ m) E 25.000X (200 nm) RESPECTIVAMENTE: PGS (a-b), PGS/ALM (C-D) E PGS/VC (e-f).	35
FIGURA 22 - FILMES DE PVA CONTENDO ARGILOMINERAL NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (a) 0% (PVA), (b) 1,0 %, (c) 2,0%, (d) 3,0% (e) 5,0% E (f) 8,0%.	36
FIGURA 23 - FILMES DE PVA CONTENDO MATERIAL HÍBRIDO PGS/ALM NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (a) 0% (PVA), (b) 1,0 %, (c) 2,0%, (d) 3,0% (e) 5,0% E (f) 8,0%.	37
FIGURA 24 - DE PVA CONTENDO MATERIAL HÍBRIDO PGS/VC NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (a) 0% (PVA), (b) 1,0 %, (c) 2,0%, (d) 3,0% (e) 5,0% E (f) 8,0%.	37
FIGURA 25 - ESPECTRO DE FTIR DOS FILMES DE PVA COM O ARGILOMINERAL “ <i>IN-NATURA</i> ” COM DIFERENTE PERCENTAGEM EM RELAÇÃO A MASSA DO PVA: (a) 8%, (b) 5%, (c) 3%, (d) 2%, (e) 1%, (f) 0%.	38
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FILMES DE PVA COM O ARGILOMINERAL, I (PGS) E OS MATERIAIS HÍBRIDOS II (PGS/ALM) E III (PGS/PGSVC) COM DIFERENTE PERCENTAGEM EM RELAÇÃO A MASSA DO PVA: (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, (d) 5%, (e) 8%, (f) 0%. * = PICO PORTA AMOSTRA DE Al. TODAS AS ANÁLISES FORAM REALIZADAS NA PARTE SUPERIOR DOS FILMES. CONTAMINANTE: (QUARTZO = Q).	40

FIGURA 27 - IMAGEM DE MEV DE UMA SESSÃO TRANSVERSAL DO FILME DE PVA CONTENDO ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*” NA PROPORÇÃO 8,0 % (PGS). FACE SUPERIOR, FACE INFERIOR, VOLTAGEM 5KV E AMPLIAÇÃO DE 600X..... 41

FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS DIFERENTES FACE DOS FILMES COM 8% DE CARGA DO ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*” (I), E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS, PGS/ALM (II) E PGS/VC (III). FACE SUPERIOR E FACE INFERIOR. QUARTZO = Q. 41

FIGURA 29 - IMAGENS DE MEV E EDS DA ÁREA DOS FILMES DE PVA CONTENDO ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*” E MATERIAIS HÍBRIDOS NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (a) 0% (PVA), (b) 1,0 % (PGS), (c) 8,0% (PGS), (d) 1,0% (PGS/ALM), (e) 8,0% (PGS/ALM), (f) 1,0% (PGS/AVC) E (g) 8,0% (PGS/AVC). VOLTAGEM 10KV E AMPLIAÇÃO DE 15000X..... 42

FIGURA 30 - IMAGENS DE MEV E EDS PONTUAL DOS FILMES DE PVA CONTENDO ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*” E MATERIAIS HÍBRIDOS NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (a) 0% (PVA), (b) 1,0 % (PGS), (c) 8,0% (PGS), (d) 1,0% (PGS/ALM), (e) 8,0% (PGS/ALM), (f) 1,0% (PGS/AVC) E (g) 8,0% (PGS/AVC). VOLTAGEM 5KV E AMPLIAÇÃO DE 5000X. 44

FIGURA 31. MÓDULO DE YOUNG (I), TENSÃO MÁXIMA (II) E ALONGAMENTO (III) DOS FILMES DE PVA CONTENDO DIFERENTES TEORES MATERIAIS HÍBRIDOS OU ARGILOMINERAL..... 47

FIGURA 32 - CURVAS DE DSC (AQUECIMENTO = I, III, V E ESFRIAMENTO = II, IV, VI) DOS COMPÓSITOS PVA UTILIZANDO COMO CARGA O ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*” (I,II) E OS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (III, IV) E PGS/VC (V, VI), COM DIFERENTE PORCENTAGEM EM RELAÇÃO A MASSA DO PVA: (a)1 %, (b) 2%, (c) 3%, (d) 5%, (e) 8%, (f) 0%. 50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. MASSAS UTILIZADAS NO PREPARO DOS COMPÓSITOS.	11
TABELA 2. MASSAS UTILIZADAS E IDENTIFICADAS NOS MATERIAIS HÍBRIDOS.	21
TABELA 3 . ABSORBÂNCIAS E CORES COMPLEMENTARES.	23
TABELA 4. PROPRIEDADES TEXTURAIS DA PALIGORSQUITA E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS.	28
TABELA 5. RESULTADOS DAS ANÁLISES PONTUAIS POR EDS, (% EM MASSA), REFERENTE AO ARGILOMINERAL “ <i>IN-NATURA</i> ”, PGS (FIG.19-a) E OS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (FIG.19-b) E PGS/VC (FIG.19-c).....	33
TABELA 6. BANDAS ATRIBUÍDAS NO ESPECTRO DE FTIR DO PVA.	39
TABELA 7. RESULTADOS DAS ANÁLISES DE EDS DOS FILMES (% EM MASSA), REFERENTES À FIGURA 23.	43
TABELA 8. RESULTADOS DAS ANÁLISES PONTUAIS POR EDS, (% EM MASSA), PVA (FIG. 30-a) E DOS FILMES CONTENDO: 1 % DE ARGILOMINERAL (FIG.30-b) E 8 % ARGILOMINERAL (FIG.30-c) E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS,1% PGS/ALM (FIG.30-d), 8% PGS/ALM (FIG.30-e), 1% PGS/VC (FIG.30-f). 8% PGS/VC (FIG.30-g).	45
TABELA 9. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DOS COMPÓSITOS DE PVA CONTENDO MATERIAIS HÍBRIDOS E ARGILOMINERAL “ <i>IN-NATURA</i> ”, COM UMIDADE DE 43%.	46
TABELA 10. PARÂMETROS TÉRMICOS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PVA COM O ARGILOMINERAL “ <i>IN NATURA</i> ”.	49
TABELA 11. PARÂMETROS TÉRMICOS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PVA COM MATERIAL HÍBRIDO PGS/ALM.....	49
TABELA 13. PARÂMETROS TÉRMICOS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PVA COM MATERIAL HÍBRIDO PGS/VC.	51

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	1
2.0	REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1	ARGILA E ARGILOMINERAIS	2
2.2	PALIGORSQUITA	5
2.3	COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS	7
2.4	POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) – PVA	8
3.0	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	9
3.1	OBJETIVO GERAL	9
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
4.0	MATERIAIS E MÉTODOS	9
4.1	MATERIAIS	9
4.2	SÍNTESES	10
4.2.1	OBTENÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS	10
4.2.2	PRODUÇÃO DOS FILMES DE PVA REFORÇADO COM PALIGORSQUITA CONTENDO CORANTES AZO	11
4.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	12
4.3.1	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV- Vis)	12
4.3.2	ESTUDO PRELIMINAR ESTABILIDADE QUÍMICA	12
4.3.3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	13
4.3.4	ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ (BET)	13
4.3.5	ANÁLISE TÉRMICA (TERMOGRAVIMETRICA - TGA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL - DTA)	13
4.3.6	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	14
4.3.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	14
4.3.8	ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)	14
4.3.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	15
4.3.10	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	15
4.3.11	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	15
4.3.12	ENSAIOS MECÂNICOS	15
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
5.1	CORANTES AZO UTILIZADOS NOS PROCESSOS	16
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	17
5.3	MATERIAL HÍBRIDO E SUA ESTABILIDADE QUÍMICA	19
5.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV- VIS)	22
5.5	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	24
5.6	ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N ₂ (BET)	27
5.7	MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA)	28
5.8	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	30
5.9	ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)	33
5.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	35
5.11	CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES DE POLI (ALCCOL VINÍLICO)-PVA COM ARGILOMINERAL OU PGS/CORANTES (ALM, VC)	36

SUMÁRIO

5.12 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRATERMELHO (FTIR)	37
5.14 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	42
5.15 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	45
5.16 MEDIDAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	48
6.0 CONCLUSÕES	52
7.0 REFERÊNCIAS.....	54

1.0 INTRODUÇÃO

A busca por novas alternativas e tecnologias exige uma demanda por materiais com combinações incomuns de suas propriedades, as quais não podem ser alcançadas somente com suas características individuais. A combinação de compostos orgânicos ou inorgânicos com materiais poliméricos origina os compósitos poliméricos, os quais são disponíveis comercialmente para diversas aplicações, tais como artigos esportivos, componentes para a indústria aeroespacial, automobilística, entre outros. Nas últimas três décadas, esforços têm sido despendidos no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, nos quais se utilizam cargas em escala nanométrica, normalmente menor que 100 nm [1]. Os primeiros nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos na década de 90 pelo grupo de pesquisas da Toyota Motors® do Japão, utilizando argilominerais trocadores catiônicos do grupo 2:1 hidrofobizados como cargas, desde então materiais lamelares naturais e sintéticos passaram a ser os principais agentes de reforço utilizados [2,3].

Argilominerais lamelares nas formas puras e/ou modificados quando inseridos em matrizes poliméricas, geralmente dão origem a materiais com melhores propriedades ópticas [4], magnéticas [5], térmicas [6], etc. Na maioria das aplicações citadas acima, a superfície dos sólidos desempenha um papel fundamental, de modo que a reatividade está diretamente relacionada à sua composição química, morfologia e características superficiais.

A maioria dos trabalhos da literatura utiliza materiais lamelares naturais e/ou sintético, porém materiais fibrosos também têm sido investigados, especialmente no intuito de produzir materiais híbridos coloridos para serem utilizados como materiais funcionais. Nesse contexto utilizou-se a paligorsquita que é um filossilicato de magnésio e alumínio com fórmula idealizada $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Seu uso está ligado à obtenção do Azul Maya, um híbrido formado entre a paligorsquita e o corante índigo, utilizado em tempos pré-coloniais na Península de Yucatán (México) [7]. Uma das principais características deste material é promover uma maior estabilidade do corante índigo que é introduzido nos canais da paligorsquita, o qual resiste à ataques com soluções ácidas e/ou alcalinas diluídas, tratamento com solventes e exposição intensa a luz [8,9].

Outros argilominerais lamelares como a caulinita, montmorilonita e nontronita contendo índigo também foram estudados no objetivo de produzir pigmentos estáveis pela mistura e aquecimento, no entanto não apresentaram os resultados esperados no que consiste a estabilidade química [10]. Testes também foram realizados com o análogo da paligorsquita, a sepiolita, a qual demonstrou uma menor estabilidade química devido à sua fragilidade estrutural mais pronunciada [11].

Devido à constatação de novas possibilidades de obtenção de pigmentos híbridos entre paligorsquita e corantes azo e a inserção deste material híbrido em matrizes poliméricas formando um material nanocompósito multifuncional, abre-se uma nova perspectiva de estudos das propriedades desses materiais. Entre a vasta gama de polímeros hidrofílicos utilizados nas diversas pesquisas, o poli(álcool vinílico) - PVA têm atraído a atenção pelas suas propriedades, tendo como principal característica a fácil obtenção de películas altamente transparentes e com excelentes propriedades mecânicas e térmicas, além de uma aceitação a materiais hidrofóbicos ou hidrofílicos e até mesmo metais.

Baseado nesses antecedentes, os estudos realizados neste trabalho consistem na obtenção de materiais híbridos, orgânicos-inorgânicos, utilizando a paligorsquita como suporte inorgânico para corantes azo. Estes materiais híbridos obtidos foram utilizados como cargas em uma matriz polimérica de PVA, obtendo os materiais nanocompósitos empregando a técnica de “casting” úmido. Os materiais híbridos e nanocompósitos foram caracterizados por diferentes técnicas instrumentais objetivando avaliar suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ARGILA E ARGILOMINERAIS

Basicamente, as argilas são definidas como material de textura terrosa de granulação fina, apresentando uma variação na plasticidade com água, de ocorrência natural. Os mineralogistas, designam as argilas como um mineral ou

mistura de minerais que apresenta uma granulometria inferior a 2 μm . Este grupo de minerais recebe o nome de argilomineral, que são silicatos de alumínio, ferro ou magnésio hidratados, de estruturas cristalinas lamelares ou fibrosas. Dependendo da sua gênese, além dos argilominerais, a argila pode conter outros materiais tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, feldspato, dolomita, calcita, mica, pirita e outros minerais residuais cristalinos ou amorfos [12, 13].

A estrutura cristalina dos argilominerais é dependente de duas unidades básicas. A primeira unidade consiste em cátions de Silício tetravalente (Si^{4+}) coordenados a quatro átomos de oxigênios, formando estruturas com geometria tetraédrica, onde os átomos de oxigênio se encontram nos vértices ligados covalentemente ao átomo central de silício (Fig. 1-a). A segunda unidade básica consiste de cátions metálicos hexacoordenados com o alumínio, ferro ou magnésio ligado covalentemente a átomos de oxigênio ou grupamentos hidroxila (Fig. 1- b, c). Estes cátions se encontram no centro de um octaedro, ligados a seis ligantes ocupando seus vértices [14, 15].

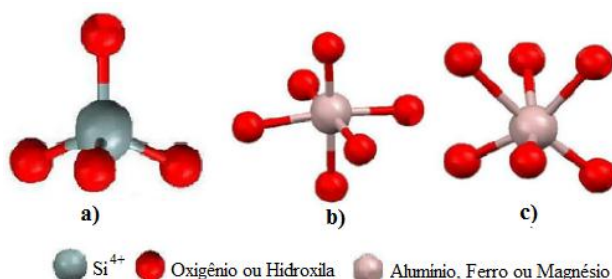


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE BOLAS (ÁTOMOS), (a) GEOMETRIA TETRAÉDRICA PARA CÁTIONS Si^{4+} . E (b) (c) GEOMETRIA OCTAÉDRICA PARA CÁTIONS DE Al^{+3} , Fe^{+3} OU Mg^{+2} . ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY, SOFTWARE DE USO LIVRE.

A principal característica destas duas unidades básicas é a formação de folhas através do compartilhamento dos oxigênios ou de grupos hidroxilas, nas unidades tetraédricas de silicatos, as folhas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro átomos de oxigênio entre os centros de silício, fazendo com que a base dos tetraedros compartilhados esteja em um mesmo plano, resultando em um oxigênio livre na posição apical [14]. A formação destas folhas através do compartilhamento dos oxigênios ou grupos

hidroxila resulta em uma organização bidimensional na forma de rede, formando folhas tetraédricas (T) e hexagonais contínuas (Fig. 2a).

De forma análoga às folhas de silicatos, as folhas octaédricas (O) de cátions Al^{+3} , Fe^{+3} ou Mg^{+2} unem-se pelos átomos de oxigênio e grupamentos hidroxila (Fig. 2b) [13]. As folhas octaédricas podem se apresentar de duas formas distintas, que dependem do estado de oxidação do metal. Na primeira, quando o centro metálico é constituído pelos cátions Al^{+3} e Fe^{+3} , apenas 2/3 dos sítios octaédricos disponíveis são ocupados e a estrutura é denominada dioctaedral. Quando o centro metálico consiste de cátions Mg^{+2} , todos os sítios octaédricos disponíveis são ocupados e este segundo é classificado como trioctaedral [16]. O átomo de oxigênio na posição apical (não compartilhado) das folhas tetraédricas favorece a condensação entre as folhas tetraédricas e octaédricas, onde o oxigênio apical livre é a ponte para a união entre os cátions metálicos da folha octaédrica e o silício pela ligação covalente (Fig 3).

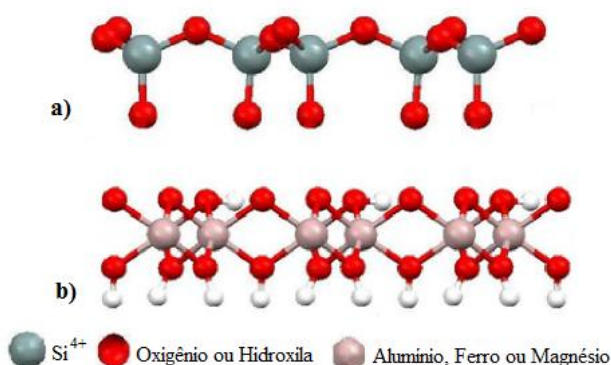


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DE BOLAS (ÁTOMOS) DE FOLHAS TETRAÉDRICAS E OCTAÉDRICAS DO ARGILOMINERAIS DO TIPO DIOCTAEDRAL (a). VISTA LATERAL DA FOLHA TETRAÉDRICA E (b), LAMELA OBTIDA. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY, SOFTWARE DE USO LIVRE.



FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DE BOLAS (ÁTOMOS) DA CONDENSAÇÃO DAS FOLHAS TETRAÉDRICAS E OCTAÉDRICAS DO ARGILOMINERAIS DO TIPO DIOCTAEDRAL DA FOLHA OCTAÉDRICA. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY, SOFTWARE DE USO LIVRE.

A condensação das folhas tetraédricas e octaédrica forma as estruturas bidimensionais denominadas de lamelas do grupo 1:1 (uma folha octaédrica para uma folha tetraédrica) (Fig. 4a) [17]. Existem também os argilominerais do grupo 2:1, em que a lamela é formada quando uma folha octaédrica é ligada a duas folhas tetraédricas, uma em cada lado (Fig. 4b).

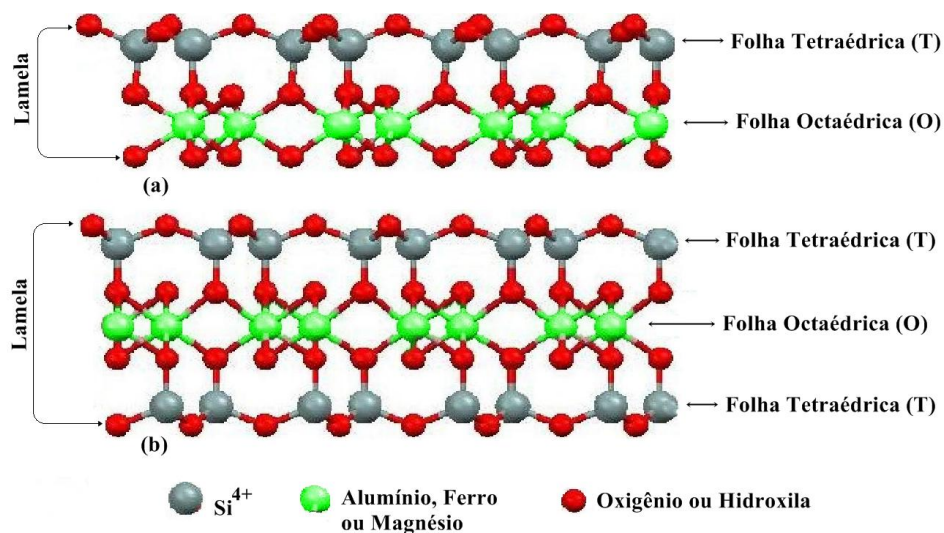


FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DE BOLAS (ÁTOMOS) DAS LAMELAS DOS ARGILOMINERAIS, TIPO 1:1 (a) E TIPO 2:1 (b). ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY, SOFTWARE DE USO LIVRE.

2.2 PALIGORSQUITA

De acordo com alguns autores, a paligorsquita e a atapulgita se referem ao mesmo argilomineral, sendo que o Comitê internacional de Nomenclatura prioriza o nome paligorsquita. Este argilomineral teve os primeiros relatos de descoberta na União Soviética em 1861, nos montes Urais [18]. As principais características da paligorsquita são sua morfologia fibrosa e estrutura cristalina porosa. Este argilomineral só é encontrado em grande quantidade em áreas restritas, sendo classificado como grupo das argilas especiais.

A estrutura da paligorsquita é semelhante aos argilominerais do grupo 2:1, porém a folha tetraédrica é interrompida periodicamente a cada quatro átomos de silício. Este fato ocorre pela inversão do sentido do seu átomo de

oxigênio apical formando fitas octaédricas descontínuas ao longo da estrutura cristalina, constituindo os canais de dimensões definidas (Fig. 5) [19,20].

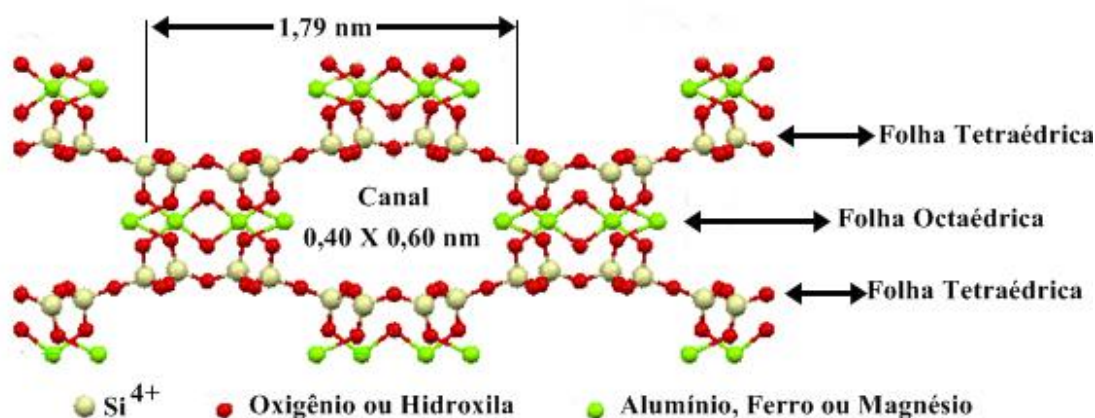


FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DE BOLAS (ÁTOMOS) ESQUEMÁTICO DA ESTRUTURA CRISTALINA DA PALIGORSQUITA. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY, SOFTWARE DE USO LIVRE.

Pode-se assim considerar que fitas de tetraedros e fitas de octaedros, sobrepostas, se estendem por todo o comprimento da fibra. Os canais que estão localizados entre as fitas da paligorsquita, apresentam uma dimensão de 0,40 por 0,60 nm. A fórmula ideal da paligorsquita é $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com o tamanho de cela unitária ao longo do seu eixo “b” próximo de 1,8 nm [20].

Dependendo da sua gênese, esta estrutura pode apresentar substituições isomórficas do magnésio por alumínio e/ou ferro. Das quatro moléculas de água contidas na estrutura cristalina da paligorsquita, duas moléculas estão ligadas ao magnésio como água estrutural e as outras duas moléculas estão alocadas nos canais, sendo comumente denominadas de águas zeolíticas [20,21].

Devido sua estrutura fibrosa tridimensional, a paligorsquita não apresenta o inchamento tradicional dos argilominerais quando expostos à água (swelling), como ocorre a montmorilonita. Outra propriedade que provém da sua estrutura é a forma alongada das suas partículas semelhante a agulhas ao invés de placas [21]. A morfologia fibrosa e a presença dos canais justificam a grande área superficial específica e a presença de cátions trocáveis (cátions de compensação). Os principais sítios na superfície são os oxigênios (Fig. 6)

referentes às folhas de silicatos, além dos átomos de oxigênios e moléculas de água expostas nos canais [18].

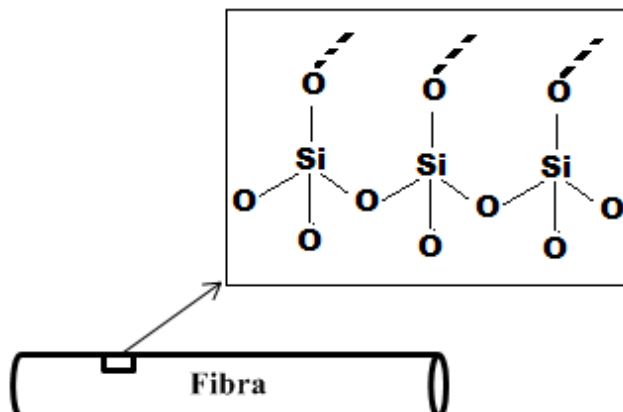


FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE SÍTIOS DE ADSORÇÃO DA SUPERFÍCIE DA ESTRUTURA FIBRA DA PALIGORSQUITA.

Por causa de sua morfologia, os argilominerais fibrosos recebem uma atenção especial, no que se refere à adsorção de espécies orgânicas em sua superfície ou no interior dos seus canais. No entanto, existem poucas informações a respeito de seu uso em nanocompósitos poliméricos [22].

2.3 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

De forma geral, considera-se um compósito qualquer material formado pela união de dois ou mais constituintes diferentes, oferecendo propriedade que não são possíveis de se obter somente com os componentes puros. A grande maioria dos materiais constituídos de compósitos é formada por apenas duas fases; uma chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa.

As propriedades dos compósitos são uma junção das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. No contexto, por “geometria da fase dispersa” subentende-se a forma das partículas, seu tamanho, sua distribuição e suas orientações [23] Através da inserção de componentes nanoestruturados pode-se obter nanocompósitos dispersos em uma matriz polimérica, vítrea, cerâmica ou metálica [24,25].

2.4 POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) – PVA

O poli (álcool vinílico) - PVA consiste de uma resina sintética que se obtém por hidrólise dos grupos éster do poli (acetato de vinila). Foi sintetizada pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehne, e até os dias atuais é a forma de obtenção comercial mais utilizada. Representando um dos maiores no aspecto de produção mundial, o PVA é um polímero hidrofílico sendo um dos poucos polímeros semicristalinos dispersáveis em água com boas características interfaciais e mecânicas [26,27]. Como o nome poli (álcool vinílico) – PVA não denota um composto definido, torna-se difícil atribuir propriedades absolutas a este composto sólido, sendo assim, as propriedades básicas do PVA dependem do grau de hidrólise e do grau de polimerização. Quanto ao grau de hidrólise, o PVA pode ser classificado em parcialmente hidrolisado ou completamente hidrolisado; e quanto ao grau de polimerização, em baixa, média e alta viscosidade [28].

Apresentando excelentes propriedades, o PVA é utilizado em um grande número de aplicações industriais. Devido a fatores como sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, o PVA é amplamente utilizados em fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de coloides [29], na obtenção de membranas para imobilização de enzimas [30]. O PVA ainda é utilizado como carreador de medicamento, devido às suas propriedades de degradabilidade e atoxicidade [31].

No entanto, existem limitações na utilização do PVA, em materiais biomédicos, especialmente em revestimentos finos, devido à carência de propriedades mecânicas eficientes. Para melhorar as propriedades mecânicas do PVA, nanotubos de carbono, nanopartículas de prata, argilominerais e outras substâncias inorgânicas têm sido usadas como cargas. Devido às vantagens dos materiais inorgânicos, tais como, rigidez elevada, boa resistência ao calor e ao ataque de solventes, todas estas substâncias inorgânicas tem um efeito significativo nas propriedades mecânicas do PVA [3236].

3.0 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar nanocompósitos utilizando como matriz o poli(álcool vinílico) – PVA contendo paligorsquita e materiais híbridos (paligorsquita/corantes azo-alaranjado de metila e vermelho congo).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar materiais híbridos de Paligorsquita e corantes azo.
- Caracterizar esses materiais híbridos utilizando difração de raios X (DRX), espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS).
- Dispersar estes materiais híbridos obtidos em solução hidro-etanólica.
- Produzir filmes poliméricos de PVA com carga híbrida por “casting úmido”.
- Investigar as propriedades: químicas, estruturais, térmicas e mecânicas dos filmes obtidos.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Nas sínteses utilizou-se a paligorsquita PFI-1 ($\text{Mg}_{0,33}\text{Ca}_{0,62}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,13}[\text{Al}_{1,50}\text{Fe}^{(\text{III})}_{0,52}\text{Fe}^{(\text{II})}_{0,01}\text{Mn}_{0,01}\text{Mg}_{1,91}\text{Ti}_{0,06}][\text{Si}_{7,88}\text{Al}_{0,22}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, fornecida pelo repositório da Clay Minerals Society, Universidade de Purdue (Gadsden County, Florida, USA) (anexo 1). Os corantes azos utilizados

foram o alaranjado de metila ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) (Fig. 7-a) e o vermelho congo ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) (Fig. 7-b), ambos da marca Vetec. O polímero utilizado para a preparação dos compósitos foi o poli(álcool vinílico) – PVA (MM = 72000 g mol⁻¹, grau de hidrólise de 98%), com grau de pureza analítico, fornecido pela Merck.

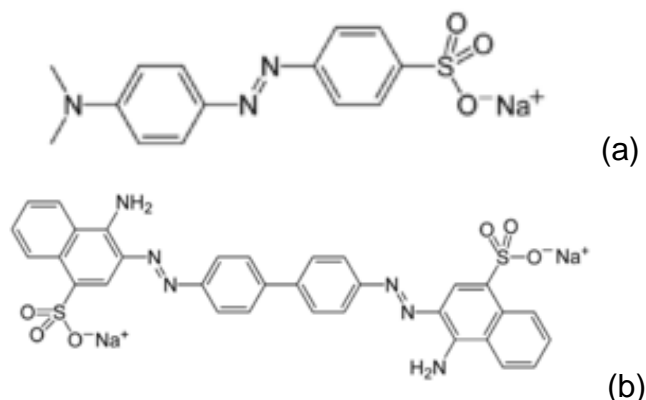


FIGURA 7 - ESTRUTURA DOS CORANTES AZO NA FORMA DE SAIS DE SÓDIO UTILIZADO NOS MATERIAIS HÍBRIDOS, (a) ALARANJADO DE METILA, (b) VERMELHO CONGO.

4.2 SÍNTESES

4.2.1 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

Os materiais híbridos foram obtidos por síntese mecanoquímica, utilizando-se gral e pistilo de ágata. A paligorsquita “*in-natura*” teve um tratamento prévio de secagem através de aquecimento (120 °C) e vácuo (-400 mmHg) por 24 h. Este tratamento é realizado com intuito da ativação dos poros nanométricos da paligorsquita onde estão localizada as águas de hidratação.

Após estudos de otimização da concentração de corante na matriz mineral, o procedimento de síntese do material híbrido consistiu em misturar a paligorsquita (após secagem) com 4 % em massa dos corantes em relação à massa da paligorsquita e posterior adição de 2 mL de uma solução 0,5 mol/L de ácido clorídrico. A mistura foi moída por 15 min e submetida a um tratamento térmico em estufa com uma rampa de aquecimento inicial 20 °C/hora até 125 °C, adicionando-se 2 mL da solução ácida (0,5 mol/L HCl) a cada intervalo de uma hora, ao atingir a temperatura de 125 °C permaneceu

sobre aquecimento durante 12 horas. Após este período, o sólido foi moído por 15 min e o excesso dos corantes azo foi removido por extração em um sistema soxhlet com 200 mL de mistura etanol/água 9:1 (v/v) por um período de 24 horas. Os sólidos foram secos em estufa à vácuo a 60 °C e -400 mmHg por 24 horas.

Para comparação também foi realizado um tratamento da paligorsquita “*in-natura*” conforme o procedimento da síntese do material híbrido, mas sem a adição dos corantes azo.

Os materiais foram denominados: PGS (Paligorsquita), PGS-A (Paligorsquita tratada com ácido), PGS-ALM (Paligorsquita tratada com ácido e Alaranjado de Metila) e PGS-AVC (Paligorsquita tratada com ácido e Vermelho Congo). Os sais de sódio dos corantes foram denominados Na-ALM (Alaranjado de Metila) e Na-VC (Vermelho Congo).

4.2.2 PRODUÇÃO DOS FILMES DE PVA REFORÇADO COM PALIGORSQUITA CONTENDO CORANTES AZO

Os filmes de PVA foram preparados através do método de “casting” úmido com diferentes proporções em massa de material híbrido ou argilomineral em relação à massa do polímero (Tabela 1) (1, 2, 3, 5, 8 %).

TABELA 1. MASSAS UTILIZADAS NO PREPARO DOS COMPÓSITOS.

Porcentagem de Carga (%)	Poli (álcool vinílico)(g)	Materiais Híbridos (g)
1	0,700	0,007
2	0,700	0,014
3	0,700	0,021
5	0,700	0,035
8	0,700	0,056

Os materiais híbridos sólidos foram suspensos em 5 mL de etanol e submetidos a tratamento com ultrassom por uma hora, no intuito de desagregar e dispersar melhor as partículas. Após este período, a carga suspensa foi vertida em um béquer contendo 700 mg de PVA previamente disperso em 25 mL de água a 85 °C, e a mistura foi mantida em agitação magnética vigorosa por 30 min. Em seguida, a mistura foi transferida para uma placa de Petri de

aço inox (diâmetro de 6 cm) e o solvente foi evaporado a 60 °C e pressão de -400 mmHg por 24 h.

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis foram registrados em espectrofotômetro UV-Vis da Perkin Elmer, modelo Lambda 650, na região entre 200 e 800 nm. Os pHs das soluções dos corantes foram controladas com soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio 0,1 mol/L. Os espectros UV-Vis em modo de refletância difusa foram coletados em um espectrômetro Varian Cary 100 na faixa de 200 a 800nm.

4.3.2 ESTUDO PRELIMINAR DE ESTABILIDADE QUÍMICA

Nos estudos de estabilidade química dos materiais híbridos obtidos foram utilizadas soluções aquosas neutras, alcalinas (hidróxido de sódio 0,5 mol/L) e ácidas (ácido nítrico 0,5 mol/L).

Os materiais híbridos foram colocados em contato com 10 mL das diferentes soluções sob agitação magnética vigorosa por um período de 24 horas. Após este período as dispersões foram centrifugados a 9000 rpm com uma força de 7606g por um período de 30 minutos e as soluções analisadas através da técnica de absorbância molecular na região do ultravioleta visível empregando curvas padrões dos corantes em diferente regiões conforme a solução utilizada. O corante alaranjado de metila em meio de solução alcalina foi monitorado na região de 420 nm e 505 nm em meio de solução ácida. Já o corante vermelho congo foi monitorado na região de 399 nm em meio de solução alcalina e na região de 660 nm em meio de solução ácida a. Em meio de solução aquosa (pH neutro) os corantes alaranjado de metila e vermelho congo foram monitorados respectivamente nas regiões de 462 nm e 498 nm.

4.3.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos materiais híbridos na forma de pós foram obtidos em pastilha de KBr (modo de transmissão). Os espectros dos filmes foram obtidos pelo modo ATR (modo absorbância) em um equipamento Bruker, modelo Vertex 70, com 254 varreduras na faixa dos 400-4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

4.3.4 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N_2 (BET)

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de sorção de gás QUANTACHROME, modelo NOVA 2000e. As amostras foram degaseificadas à 120 °C sob vácuo durante três horas e as análises foram conduzidas sob temperatura de nitrogênio líquido (-196 °C). As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método com pontos múltiplos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e as análises de volume e tamanho médio de poros foram realizadas de acordo com o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.3.5 ANÁLISE TÉRMICA (TERMOGRAVIMETRICA - TGA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL - DTA)

Medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial – DTA) foram utilizadas para caracterizar os materiais híbridos e o argilomineral “*in-natura*”. As medidas simultâneas foram obtidas utilizando-se um equipamento Mettler Toledo TG/s-DTA 851 E.

As amostras foram adicionadas em cadinhos de platina e submetidas a um programa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de oxigênio de 50 mL min^{-1} , no intervalo de 25 °C a 1000 °C.

4.3.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos filmes dos compósitos contendo os materiais híbridos e com o argilomineral “*in-natura*” foi realizado em um equipamento NETZSCH, modelo DSC 200 F3, utilizando cerca de 15 mg das amostras em um cadinho de alumínio fechado (com um pequeno orifício para a liberação de materiais voláteis).

Para remover o histórico térmico das amostras e remoção de água e/ou outros materiais voláteis, as amostras foram aquecidas até 120 °C a uma taxa de aquecimento 10 °C / min. Após o resfriamento, as amostras foram submetidas a um novo ciclo de aquecimento/esfriamento, registrando a análise no intervalo de temperatura de 40 °C a 240 °C e retornando à 40 °C. Todos os ensaios foram realizados a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C / min em atmosfera inerte (nitrogênio), com um fluxo de 50 mL / min.

Através da técnica foi possível determinar a temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (Δm), temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (Δc) dos compósitos analisados.

4.3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As medidas de difração de raios X (DRX) dos materiais híbridos e dos precursores foram conduzidas em porta-amostras de vidro, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 com fonte de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 20 mA, tensão de 40 kV, velocidade de varredura de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ e passo de 0,02 grau. As medidas dos compósitos foram feitas em porta-amostras de alumínio, os quais foram fixados nas laterais por uma fita adesiva.

4.3.8 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

Os espectros de XPS foram registrados num equipamento VC Microtech ESCA 3000 Sob pressão de vácuo 3×10^{-10} mbar usando uma radiação de $\text{Al K}\alpha$ com resolução de 0,8 eV.

4.3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM-360LV), com tensões de 5, 10 e 15 kV. Os filmes foram depositados em um porta-amostras com fita adesiva de cobre e cobertos com uma fina camada de ouro, deixando exposta a região em que ocorreu a fratura.

4.3.10 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As análises químicas qualitativas dos materiais híbridos foram obtidas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando-se um equipamento Thermo Noran e um Software Noran System.

4.3.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio eletrônico JOEL JEM 1200 EX-II (CME-UFPR), com tensão de 120 K. As amostras dos materiais na forma de pó foram dispersas em água Milli-Q (5 minutos no ultrassom) sendo, posteriormente, depositadas em uma grade de cobre de 3 mm, a qual se encontra previamente coberta com um filme de carbono amorfo.

4.3.12 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal Instron 5567 equipada com uma célula de carga de 1 kN. Os ensaios foram baseados na norma de teste padrão da ASTM (D 882-95a) para ensaios de tração em filmes plásticos finos. Para cada amostra foram utilizados 5 corpos de prova, que foram previamente mantidos sob atmosfera controlada (43% de umidade relativa) por um período mínimo de uma semana. As

condições climáticas da sala em que foram realizados os ensaios foram mantidas a uma umidade relativa de $(43 \pm 2) \%$ e temperatura de $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Os corpos de prova tinham o formato de fitas com 1,0 cm de largura, 4,0 cm de altura e espessura média de $(0,250 \pm 0,046) \text{ mm}$. A distância entre garras do aparelho foi configurada em 1,0 cm para que os filmes permanecessem afixados às garras pneumáticas durante o ensaio. Utilizou-se uma velocidade de ensaio de 5 mm min^{-1} . Os resultados foram analisados através de curva de tensão *versus* deformação, de onde foram extraídos a tensão máxima de ruptura (σ_u) e o módulo de elasticidade (E), este último através do ajuste da curva na seção linear inicial até 1% de deformação, pelo método dos mínimos quadrados.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CORANTES AZO UTILIZADOS NOS PROCESSOS

Ambos os sais dos corantes possuem grupos sulfonatos, que conferem solubilidade em água, possibilitando diferentes interações de absorção ou adsorção com a paligorsquita. Um fator determinante neste processo também é a dimensão dos ânions do corante (Figura 8), uma vez que os poros da paligorsquita têm dimensões de 0,40 por 0,60 nm (Figura 5). É importante que a difusão das moléculas dentro dos poros nanométricos da paligorsquita e/ou interação com a superfície permita a formação de ligações químicas no intuito de mantê-la imobilizada.

A Figura 8 apresenta as estruturas do sal de sódio dos corantes azo utilizados, e suas dimensões aproximadas ao longo dos eixos das moléculas, obtidas através do software Hyperchem considerando a maior dimensão ao longo dos eixos.

Baseado nas dimensões dos poros da paligorsquita e dimensões dos corantes, somente a molécula de alaranjado de metila teria condições de ser totalmente inserida nos poros da paligorsquita. Apesar dessa constatação, parte da molécula do vermelho congo também poderia ser inserida nos poros do argilomineral.

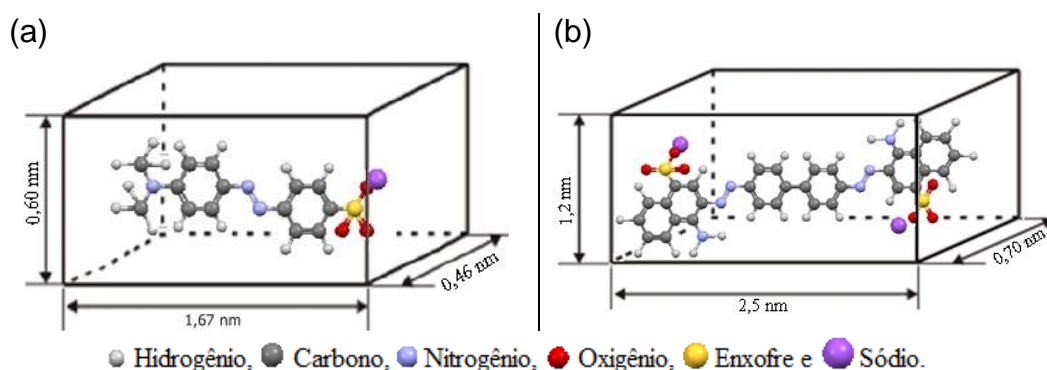


FIGURA 8 - ESTRUTURAS DO SAL DE SÓDIO DOS CORANTES AZO. (a) ALARANJADO DE METILA, (b) VERMELHO CONGO.

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 9 mostra os difratogramas de raios X da paligorsquita “*in-natura*” e paligorsquita tratada.

Observa-se que a paligorsquita “*in-natura*” (Fig. 9-a) apresentou picos de difração típicos, de acordo com a literatura (JCPDF - 31-0783). Além disso, são observados picos de difração atribuídos a algumas impurezas, as quais já foram quantificadas na literatura, utilizando-se o mesmo lote da amostra utilizada desse trabalho e consistem de: 11% de esmectita, 6% de quartzo, 4% de feldspato e 1% de outros contaminantes [37].

Embora estes materiais agregados, por exemplo, o quartzo e o feldspato no argilomineral possam ser removidos por rotas físicas (exemplo sedimentação), esse procedimento não foi adotado já que o intuito era avaliar o argilomineral “*in-natura*”. O tratamento ácido também remove as impurezas dos canais da paligorsquita aumentando a capacidade de adsorção do argilomineral [38]. Segundo SUÁREZ BARRIOS et al, observou que a lixiviação da paligorsquita “*in-natura*” ocorre com ataque ácido 7 mol/L em temperatura ambiente com período de uma hora e em concentrações menores 5 mol/L não foi observado essa lixiviação. O efeito da menor concentração do ácido está no aumento da área superficial e do número de sítios sortivos [39].

Com intuito de promover a protonação dos corantes azo sem que ocorra a lixiviação da paligorsquita “*in-natura*” ou degradações nos corantes, utilizou-

se dois micro litros de uma solução de 0,5 mol/L de ácido clorídrico na síntese dos materiais híbridos.

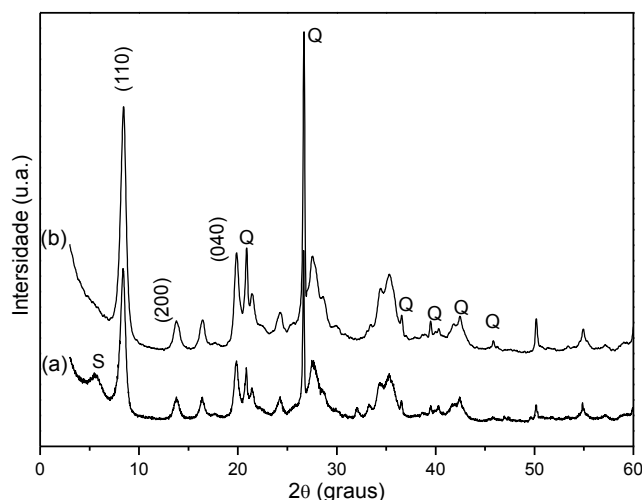


FIGURA 9 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA (a) PALIGORSQUITA “*IN-NATURA*” E (b) PALIGORSQUITA TRATADA COM ÁCIDO CLORÍDRICO. CONTAMINANTES: ESMECTITA = S, QUARTZO = Q.

Este procedimento foi também aplicado à paligorskita sem a presença dos corantes. Observa-se que ao longo de processo de tratamento (moagem, tratamento térmico e extração) teve a completa remoção da esmectita, e que os picos de reflexão da paligorskita foram mantidos, demonstrando que o ataque ácido não foi suficiente para destruir a estrutura do argilomineral fibroso (Fig. 9-b).

Conforme esperado para paligorskita com os corantes azo imobilizados (Fig. 10-Ia e 10-IIa), não houve alteração da posição dos picos de difração da paligorskita “*in-natura*”, este comportamento já foi relatado para o amterial híbrido paligorskita com a alizarina imobilizada [40].

Pode-se constatar também a ausência de picos de difração da esmectita nos materiais híbridos formados, sugerindo que no processo de síntese mecanoquímica a esmectita foi removida. Pode-se observar ainda que os materiais híbridos formados não apresentaram picos de difração referentes dos sal de sódio dos corantes utilizados (Fig. 10-Ib e 10-IIb) o que atesta que a lavagem dos materiais híbridos foi eficiente [41].

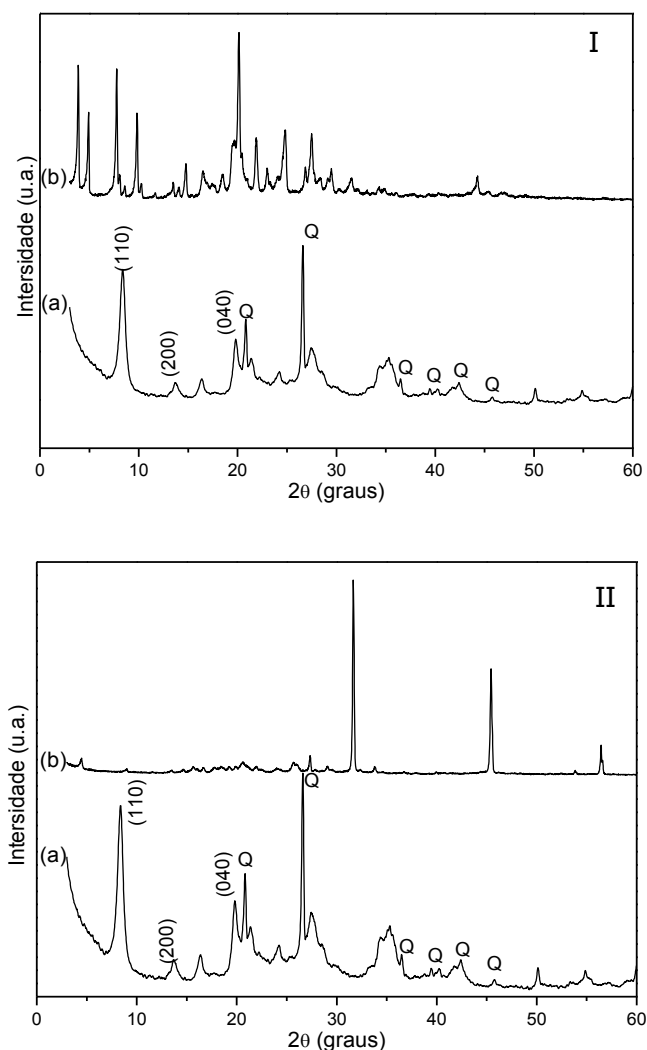


FIGURA 10 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (a-I) E PGS/VC (a-II) E DOS SAIS DE SÓDIO DOS CORANTES, ALARANJADO DE METILA (b-I), VERMELHO CONGO (b-II). CONTAMINANTE: (QUARTZO = Q).

5.3 MATERIAL HÍBRIDO E SUA ESTABILIDADE QUÍMICA

A Figura 11 apresenta imagens dos sólidos em diferentes etapas do processo de síntese dos materiais híbridos e dos precursores utilizados na reação mecanoquímica.

Observa-se que após a reação mecanoquímica da paligorsquita com o sal do corante alaranjado de metila o material apresentou-se uma coloração vermelho bordô, cor característica da forma protonada dessa espécie (Fig. 11 d). Durante o tratamento térmico a coloração se tornou gradualmente marrom terra (Fig. 11 e). Após a realização da extração com a mistura de solvente

etanol/água 9:1 (v/v), o material híbrido (PGS/ALM) apresentou uma cor laranja (Fig. 11 f). Estas variações da coloração em meio de solução aquosa é característica da variação de pH dos corantes azo. As intensidades das diferentes tonalidades das colorações após o tratamento térmico e extração por soxhlet, pode ser atribuída às diferentes interações que ocorrem entre a paligorsquita e os corantes.



FIGURA 11 - SÓLIDOS NAS DIFERENTES ETAPAS DO PROCESSO, (a) (PGS), (b) (Na-ALM), (c) (Na-VC), (d) (PGS/Na-ALM), (e) (PGS/Na-ALM-T), (f) PGS/ALM, (g) (PGS/Na-VC), (h) (PGS/Na-VC-T) E (i) PGS/VC.

Pela mesma razão o material híbrido com o sal do corante vermelho congo (Fig. 11 g-i) apresentou variação na coloração, mantendo a tonalidade azul no processo de reação mecanoquímica e no tratamento térmico. No processo de extração retornou a coloração característica do sal de sódio do corante vermelho congo com uma menor intensidade podendo sugerir que os materiais híbridos estão sendo neutralizados através da solução de extração etanol/água 9:1 (v/v), uma vez que esta solução têm pH próximo a neutralidade. Observa-se que ambos os materiais híbridos mantiveram a coloração após o processo de aquecimento e extração, demonstrando a efetiva interação desses com a estrutura da paligorsquita.

Para determinar as concentrações dos corantes presentes nos materiais híbridos foram realizadas medidas de absorção molecular na região do ultravioleta visível das soluções extraídas por Soxhlet. Através de uma curva padrão dos sais de sódio dos corantes em meio de solução etanol/água 9:1 (v/v), respeitando o conceito da lei de Lambert-Beer, foi determinado o percentual de imobilização dos corantes azo presentes no material híbrido (loading). A região monitorada onde apresentou um máximo de absorbância para o sal do corante alaranjado de metila foi em 420 nm e no sal do vermelho congo em 520 nm. Na Tabela 2 encontram-se os valores de massa utilizada inicialmente na síntese e das massas identificadas através da técnica de absorção molecular na região do ultravioleta visível. Em ambos os materiais híbridos pode-se observar a presença dos corantes, sendo que no composto híbrido PGS/ALM teve um percentual de imobilização de cerca de 98,8 % do corante em relação a massa do corante inicial, tendo valores próximo do sólido híbrido PGS/VC que apresentou cerca 99,7 % de imobilização.

TABELA 2. MASSAS UTILIZADAS E IDENTIFICADAS NOS MATERIAIS HÍBRIDOS.

	Corante Inicial (g)	Corante identificado (g)	Paligorsquita (g)
Na-ALM	0,04329	0,00055	1,03331
Na-VC	0,04145	0,00035	1,00300

Observou-se que um fator determinante na imobilização dos corantes no argilomineral é a realização da síntese mecanoquímica em meio de solução ácida, obtendo valores maiores de imobilização, uma vez que a síntese dos materiais híbridos em solução aquosa neutra e utilizando-se um maior percentual de massa do corante, cerca de (8%), em relação a paligorsquita apresentou uma percentual de imobilização inferior a 2%.

Estudos preliminares de lixiviação dos materiais híbridos foram realizados em diferentes meios (alcalino, ácido e em solução aquosa).

Observou-se que somente em meio alcalino houve liberação de cerca 0,05 % do corante alaranjado de metila para o material híbrido PGS/ALM e 0,1 % de corante vermelho congo para o material híbrido PGS/VC.

Em água e meio ácido, os teores de corante liberado foram abaixo dos limites de detecção da técnica. Esses experimentos comprovam que as

interações entre os corantes e a matriz de paligorsquita são bastante estáveis, não sendo destruídas nem em condições agressivas de pH ácido ou alcalino. Essa característica é bastante desejável e certamente os sistemas estudados simulam condições próximas do corante Azul Maya, que apresenta estabilidade química semelhante.

5.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS).

A Figura 12 apresenta os espectros eletrônicos no modo de refletância difusa de ambos os sais de sódio dos corantes e dos materiais híbridos.

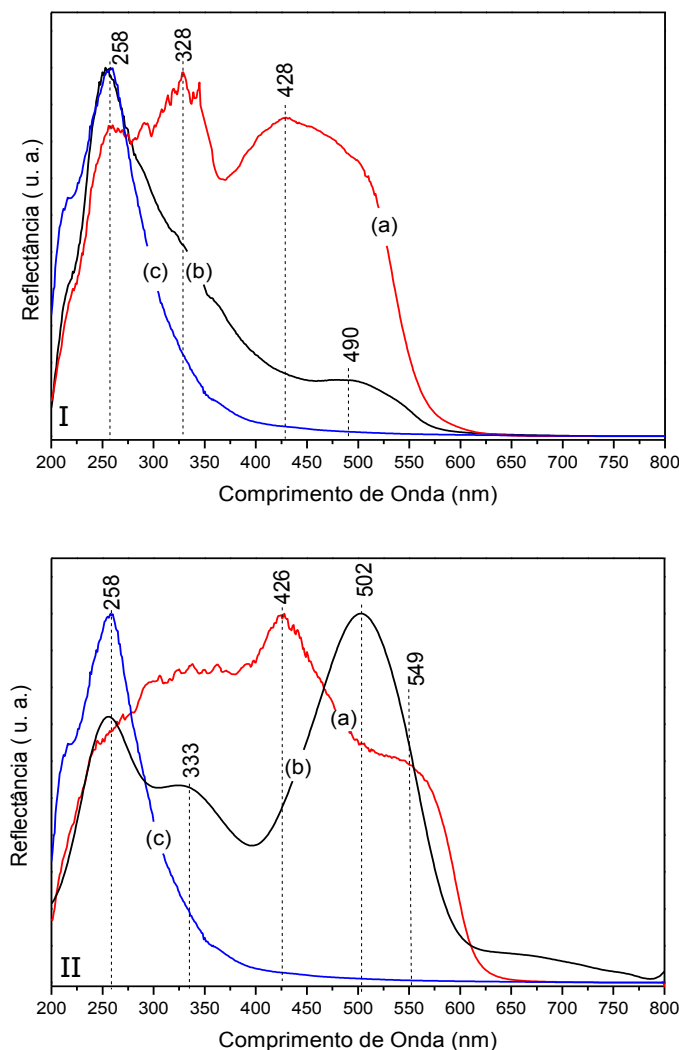


FIGURA 12 - ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DE UV-VIS NORMALIZADO, DO SAL DE SÓDIO DOS CORANTES AZO, ALARANJADO DE METILA (I-a), VERMELHO CONGO (II-a), PGS/ALM (I-b), PGS/VC (II-b) E PALIGORSQUITA (I-c, II-c).

Observa-se que na faixa espectral investigada do sal do corante Na-ALM (Fig. 12 a-I) apresentou três bandas, duas na região ultravioleta (258, 328 nm) e uma na região do visível 428 nm, as mesmas não são observadas no material híbrido formado PGS/ALM (Fig. 12 b-I), com exceção da banda em 258 nm que está relacionada com a ligação Si-O na paligorsquita.

O material híbrido PGS/ALM apresentou ainda uma banda em 490 nm que pode estar associada a possíveis interações do corante alaranjado de metila com a paligorsquita, ou até mesmo, a presença do corante em sua forma desprotonada quando comparada a cor observada no sólido do material híbrido e do corante seção 5.3 (Fig. 11).

Pode-se observar que a mesma tendência é a observada em meio de solução aquosa do sal do corante alaranjado de metila com diferentes pHs (Fig. 13-I), onde em pH 6,25 apresentou uma cor laranja-amarelada sendo característica da forma desprotonada e sendo a mesma região de absorção e da cor observada Tabela 3. De forma análoga o sal do corante vermelho congo apresentou três bandas de maior intensidade, sendo uma na região do ultravioleta (258nm) e duas na região do visível (426 nm e 549 nm).

TABELA 3. ABSORBÂNCIAS E CORES COMPLEMENTARES [42].

Intervalo comprimento de onda (nm)	Cor Absorvida	Cor Observada
650-780	Vermelho	Azul esverdeado
595-650	Laranja	Verde azulado
560-595	Amarelo-verde	Roxo
500-560	Verde	Roxo-vermelho
490-500	Verde azulado	Vermelho
480-490	Azul esverdeado	Laranja
435-480	Azul	Amarelo
380-435	Violeta	Amarelo-verde

Pode-se observar uma banda na região do visível em 502 nm no espectro do material híbrido PGS/VC (Fig. 12 b-II), dando indício de que o corante imobilizado no material híbrido está na forma desprotonada. Fato sugerido já que o corante vermelho congo na sua forma desprotonada em meio de solução aquosa, absorve em uma região próxima 498 nm (Fig. 13-II), apresentando uma coloração vermelha.

Como mencionado anteriormente, a paligorsquita não apresenta nenhuma banda de absorção na região do visível, sendo atribuídas então as bandas na região de 333 nm e 504 nm do material híbrido PGS/VC para anéis naftalênicos e as ligações azo presentes na estrutura do corante. As bandas do corante em solução aquosa são observadas em 333 nm e 498 nm.

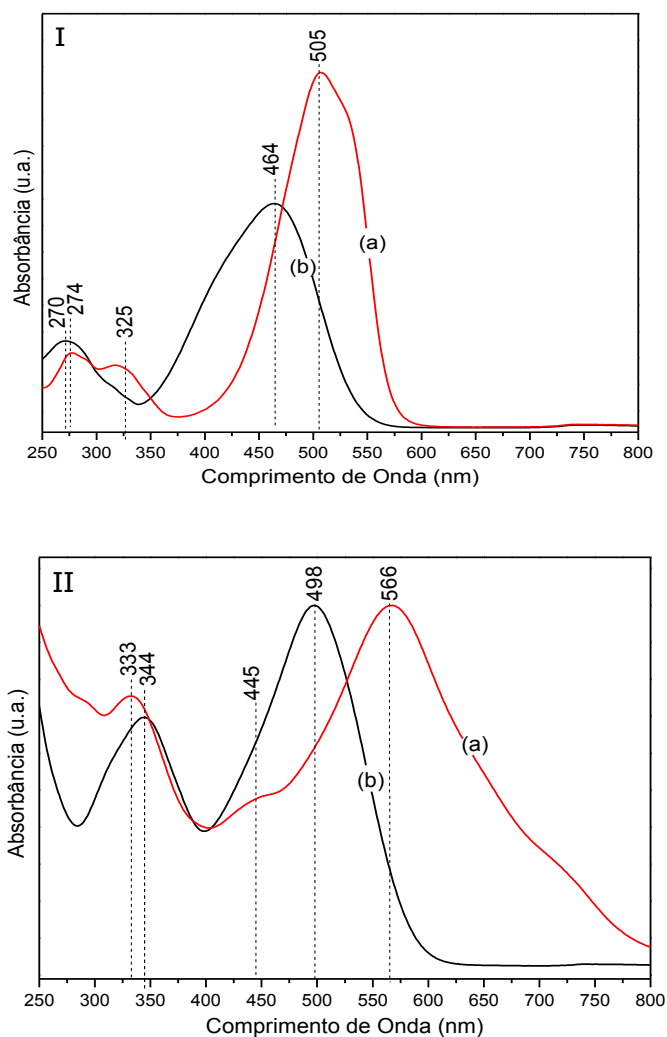


FIGURA 13 - ESPECTROS DE UV-VIS DO SAL DE SÓDIO DOS CORANTES EM PH ÁCIDO OU ALCALINO, EM SOLUÇÃO AQUOSA COM A CONCENTRAÇÃO $3,5 \times 10^{-5}$ MOL/L ALARANJADO DE METILA I (a) PH 2,25 E (b) 6,25 PH, $7,5 \times 10^{-5}$ MOL/L VERMELHO CONGO II (a) PH 2,95 E (b) PH 9,58.

5.5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 14 mostra os espectros de FTIR dos materiais híbridos, os respectivos sais de sódio dos corantes e a da paligorsquita.

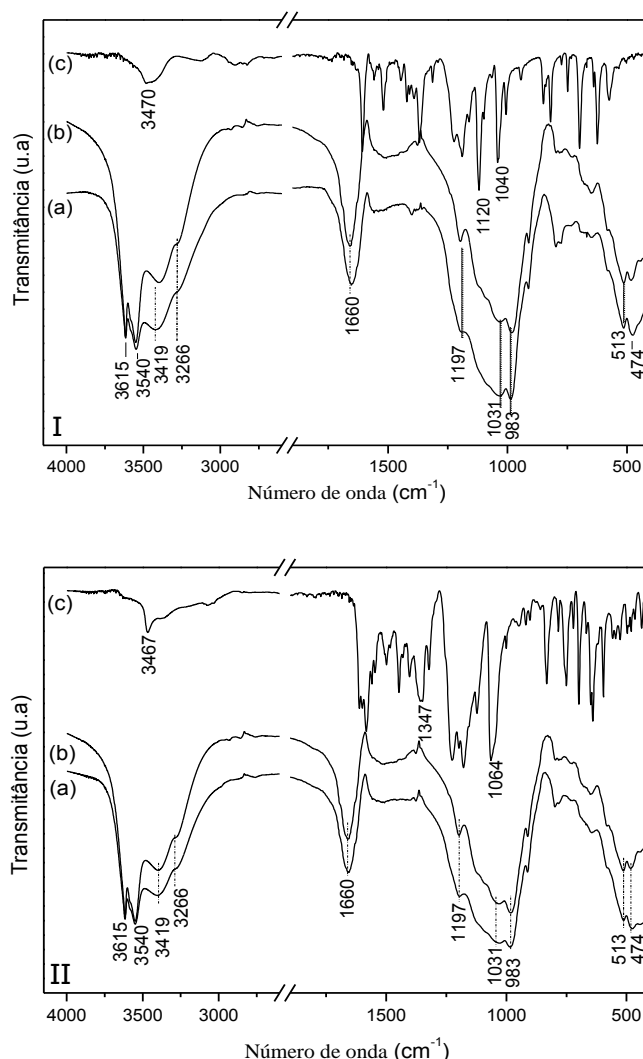


FIGURA 14 - ESPECTRO DE FTIR DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (a-I) E PGS/VC (a-II) E DOS MATERIAIS DE PARTIDAS PALIGORSQUITA “*IN-NATURA*” (b-I E b-II) E DO SAL DE SÓDIO DOS CORANTES, ALARANJADO DE METILA (c-I), VERMELHO CONGO (c-II).

Na paligorsquita, as bandas largas de absorção situadas entre 3000 e 3500 cm^{-1} são características de vibrações de estiramento de grupos hidroxilas da molécula de água. Em 3615 e 3540 cm^{-1} têm-se vibrações características de grupos hidroxilas provenientes de água de cristalização ligadas em duas posições com íons magnésio ou alumínio, estas coordenadas ao metal e aos poros da folha octaédrica [43,44]. Enquanto que a banda em 1660 cm^{-1} é designada para a deformação angular de moléculas de água, e as bandas entre 1300 e 820 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações de estiramento de Si-O [45-48].

Nos espectros de FTIR dos sais de sódio dos corantes observa-se em 1201 e 1040 cm^{-1} para o Na-ALM (Fig. 14 c-I) e em 1064 e 1347 cm^{-1} para o

Na-VC (Fig. 14 c-II) a presença de bandas características de vibrações de estiramento de S=O do grupo sulfonato.

Esperava-se que estas bandas de estiramento do grupo sulfonato, além das bandas características dos grupos NH e NH₂ na região em 3470 cm⁻¹ para o Na-ALM e 3467 cm⁻¹ para Na-VC fossem observadas nos materiais híbridos o que poderia fornecer indício do modo de interação, porém essas bandas não foram observadas devido ao baixo teor de corante presente no material híbrido.

Pode-se observar também que os materiais híbridos (Fig. 14 a-I e a-II), como a paligorsquita tratada (Fig. 15 b) deixaram de apresentar uma banda na região de 1473 cm⁻¹, que de acordo como CHEN et al (2007) é característica de carbonatos presente no argilomineral [49], sendo estes eliminados com a ativação ácida. Observa-se que a banda de baixa intensidade na região de 728 cm⁻¹ é relativa a ligações Al-O e Mg-O [49,50].

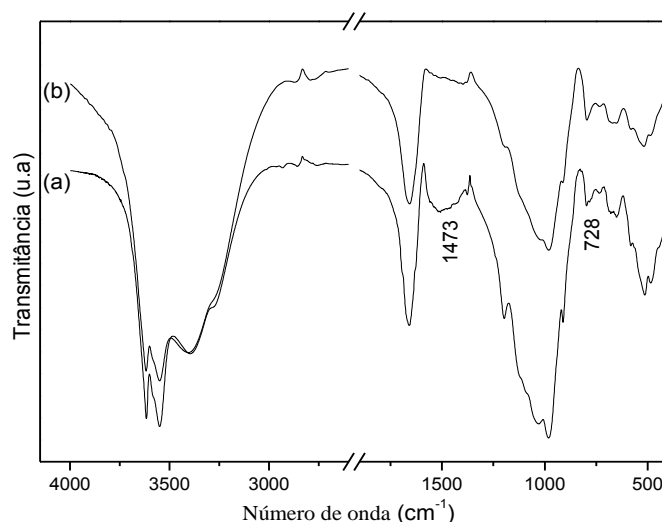


FIGURA 15 - ESPECTRO DE FTIR DA PALIGORSQUITA “*IN-NATURA*” (a) E DA PALIGORSQUITA TRATADA SEGUNDO PROCESSO DE SÍNTESE, SEM A ADIÇÃO DOS CORANTES AZO (b).

Além disso, não se observou lixiviação da paligorsquita no processo de síntese mecanoquímica quando utilizando o ácido clorídrico 0,5 mol/L e tratamento térmico, comprovando que o ácido utilizado na síntese mecanoquímica têm as funções de protonar os corantes além de auxiliar na remoção das impurezas. Quando a paligorsquita é submetida à lixiviação ácida, bandas na região de 3620 e 3550 cm⁻¹ deixam de existir e surgem bandas

características da sílica livre, Si-O em 1061 e 1090 cm^{-1} e Si-OH em 952 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 793 e 800 cm^{-1} [39,46].

5.6 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N_2 (BET)

A caracterização textural da paligorsquita pura, tratada e dos materiais híbridos formados, foi realizada através das medidas de área superficial total específica segundo o método de pontos múltiplos Brunauer-Emmet-Teller (BET). O volume e o diâmetro dos poros foram determinados segundo o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) levando em consideração somente o processo de adsorção do nitrogênio. A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio esta apresentada na Figura 16 (Anexos 2-4).

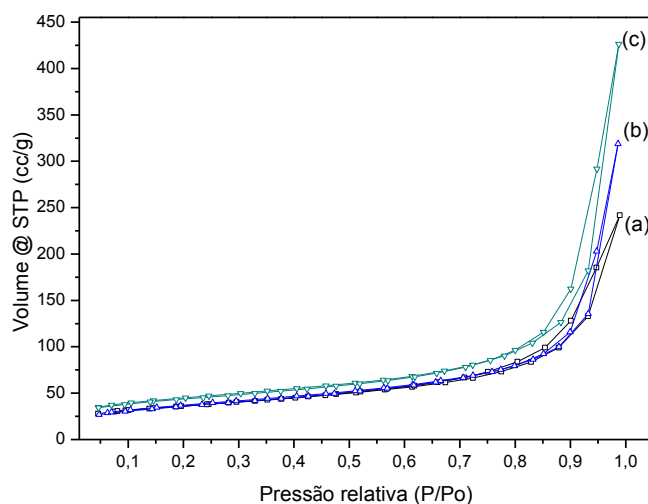


FIGURA 16 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO DA PALIGORSQUITA (a) E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (c) E PGS/VC (d).

Pode-se observar que todos os materiais sejam eles na forma pura, tratada ou híbrida apresentam o mesmo comportamento de isoterma, sendo classificado do tipo II com histerese do tipo H3, correspondente a um material mesoporoso segundo a classificação da IUPAC [51-54].

Observou-se também que em todos os materiais ocorreu uma baixa adsorção em pressões relativas inferiores a 0,45, que caracteriza uma superfície pobre em microporos. Entretanto quando a pressão relativa é superior a 0,45 começa ocorrer um aumento da adsorção, separando a histerese, comprovando que todos os materiais são sólidos mesoporosos.

Na tabela 4 são apresentas as áreas superficiais referentes os argilominerais “*in-natura*”, e dos materiais híbridos. Observa-se argilomineral “*in-natura*” apresentou valores de área superficial que esta de acordo quando comparada com outros trabalhos já relatados na literatura: Jiangsu (China) $123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [53], Ghoufi (Algeria) $125,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [55], Segovia (Spanish) $138 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [56].

TABELA 4. PROPRIEDADES TEXTURAIS DA PALIGORSQUITA E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS.

Amostra	Área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
PGS	125,3	34,33
PGS/ALM	130,5	46,32
PGS/AVC	153,2	62,48

Observa-se ainda que todos os materiais apresentaram um pequeno aumento na área superficial e no volume do poro quando comparado com o argilomineral “*in-natura*”. Este aumento, segundo Wang et al, é referente a imobilização de compostos orgânicos na estrutura dos argilominerais podendo levar a uma formação de redes bi-dimensionais de ordem de micro ou mesoporo [57].

Como se pode observar o material híbrido contendo o corante vermelho congo imobilizado apresentou um aumento de área de $27,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em relação ao argilomineral “*in-natura*” o que pode sugerir que o corante pode estar interagindo com diferentes fibrilas, através dos dois grupos sulfonatos nas partes extremas da molécula e ao separá-las produz um volume interfibrilar extra.

5.7 MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA).

As curvas de análise térmica (TGA/DTA) apresentadas na Figura 17 foram obtidas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos materiais híbridos e uma possível quantificação dos corantes azo.

Pode-se constatar que os materiais híbridos apresentaram um comportamento térmico bem semelhante quando comparado a paligorsquita “*in-natura*”.

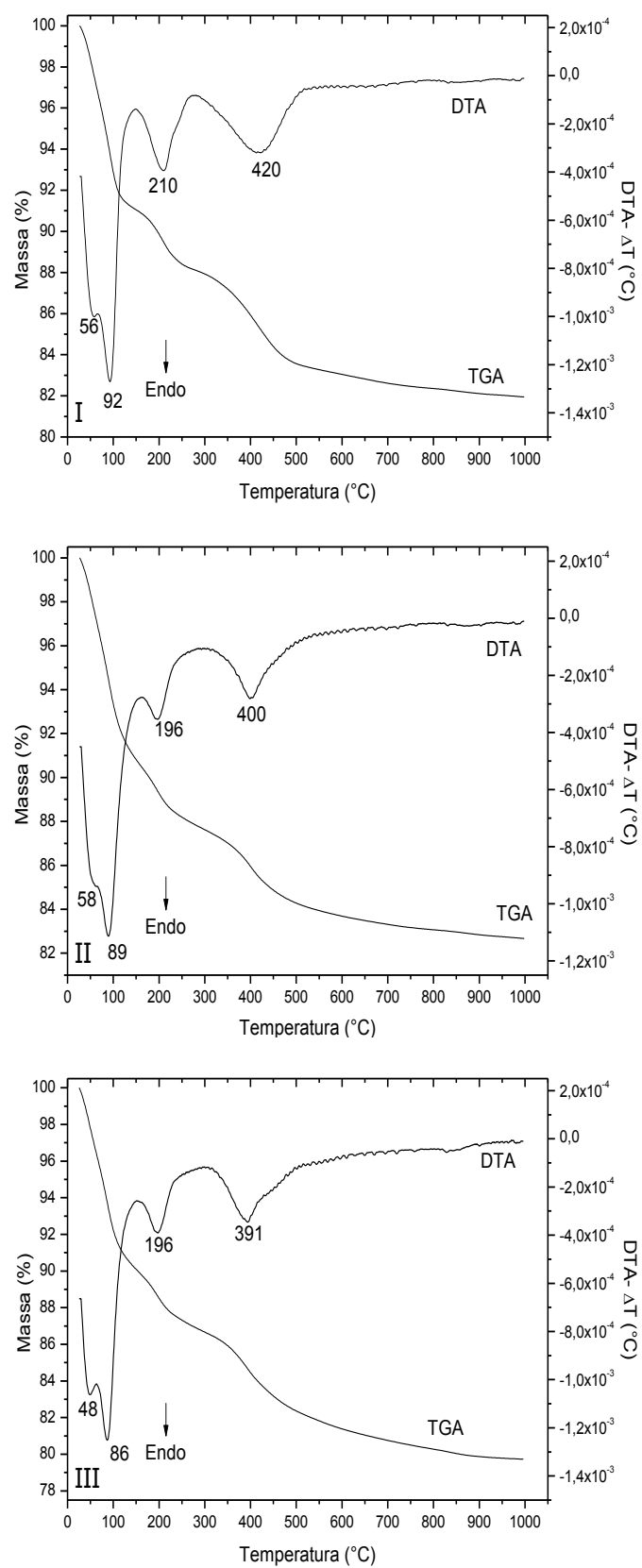


FIGURA 17 - CURVAS DE TGA/DTA PARA O ARGILOMINERAL "IN-NATURA" (I) E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (II) E PGS/VC (III).

Como já evidenciado pela técnica de FTIR (seção 5.5), a paligorsquita apresenta três tipos de águas em sua estrutura, sendo comprovada através da técnica de análise termogravimétrica (TGA), onde quatro eventos de perda de massa característicos são observados [58]. Os dois primeiros eventos na faixa de 26-130 °C são referentes à remoção de moléculas de águas fisissorvidas, em seguida há o terceiro evento térmico na faixa de 130-250 °C que é característico da remoção de moléculas de água zeolíticas da paligorsquita. O último evento na faixa de 250-500 °C da curva de TGA pode ser atribuído a águas zeolíticas remanescentes e água estrutural. Nesta mesma região, pode-se observar um evento endotérmico característicos da desidroxilação dos materiais e formação de uma mistura dos respectivos óxidos. Todos os materiais híbridos apresentaram uma menor estabilidade térmica quando comparada com o argilomineral “*in-natura*”, fato sugerido devido à presença de picos endotérmicos em temperaturas inferiores do argilomineral. Esta redução da temperatura pode ser atribuída à queima de matéria orgânica presente nos materiais híbridos, energia extra que é fornecida ao sistema para a desidroxilação dos materiais. Os resíduos finais obtidos das curvas de TGA dos materiais úmidos foram de: PGS - 81,95%; PGS/ALM – 82,67% e PGS/VC – 79,73%. Considerando-se as amostras em base seca em 275°C (PGS – 11,85%; PGS/ALM – 12,11% e PGS/VC – 13,02%) os teores de resíduos foram de: PGS – 92,96%; PGS/ALM – 94,067% e PGS/VC – 91,66%.

Vale salientar que não foi possível a quantificação dos corantes presentes nos materiais híbridos, pois existe a presença de contaminantes orgânicos presente no argilomineral “*in-natura*”, e, além disso, o processo de síntese utilizado influencia no teor inicial de matéria orgânica, no teor de água fisissorvida e estrutural e teor de argilominerais contaminantes.

5.8 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Através dos espectros de energia dispersiva (EDS) (Figura 18) pôde-se identificar os elementos químicos constituintes presentes nas amostras como oxigênio, magnésio, cálcio, potássio, alumínio, ferro, silício, titânio, estando de acordo com os dados da composição do argilomineral “*in-natura*”. Observaram-se ainda teores de carbono e enxofre nos materiais híbridos como no

argilomineral “*in-natura*” o que impossibilitou a quantificação do teor de corantes nos mesmos.

Cabe salientar que a análise é semi-quantitativa, e que este ensaio teve caráter meramente qualitativo, corroborando com a identificação da composição química dos materiais híbridos formados.

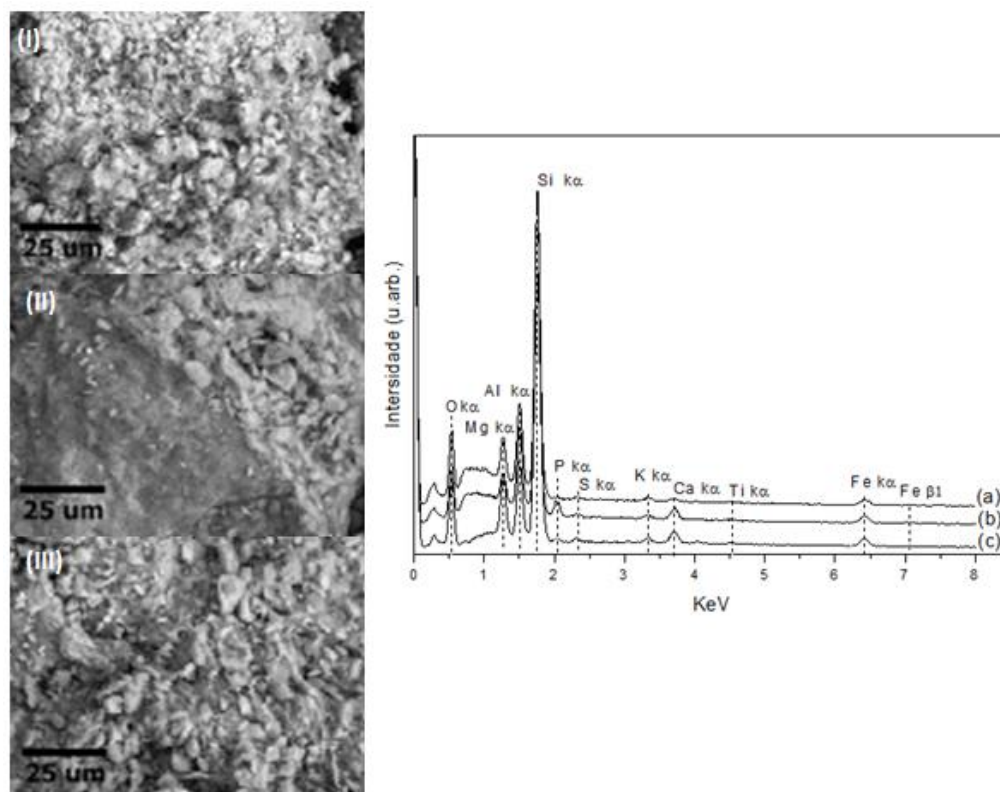


FIGURA 18 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS DO ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*” (I-A), E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (II-B) E PGS/VC (III-C). VOLTAGEM 15KV E AMPLIAÇÃO DE 5000X.

Ainda através da técnica MEV-EDS foi possível determinar composição química pontual, corroborando com uma melhor caracterização morfológica e química dos materiais híbridos. Como esperado, os materiais híbridos apresentaram uma morfologia fibrosa sendo característica do argilomineral (Fig. 19-a) o que atesta a pouca influência do corante na sua morfologia.

Através das micrografias pode-se observar a presença de grumos de pequenas dimensões em todos os materiais analisados, estes grumos identificados na superfície, podem ser atribuídos aos contaminantes presentes no argilomineral “*in-natura*” como já demonstrado ao longo das caracterizações. No entanto através da técnica de MEV-EDS pode-se estudar a composição química pontual destes grumos na superfície das amostras.

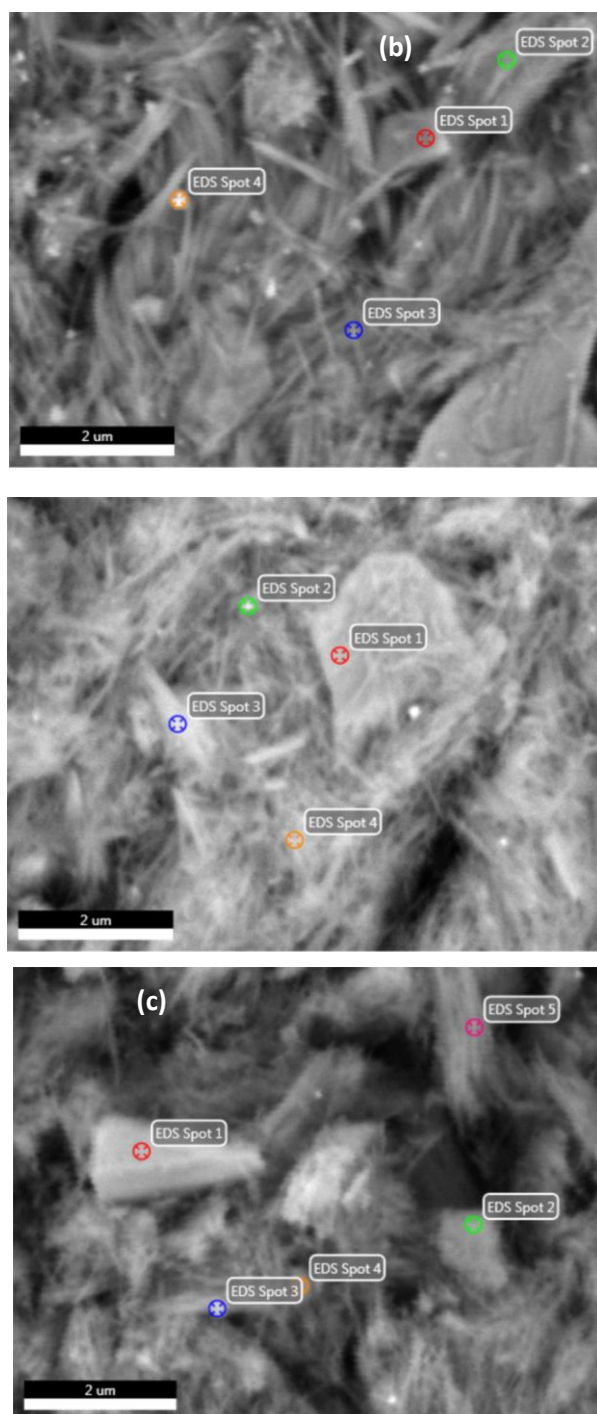


FIGURA 19 - IMAGENS DE MEV E ESPECTRO DE EDS PONTUAL DO ARGILOMINERAL “IN-NATURA” (a), E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (b) E PGS/VC (c). VOLTAGEM 5KV E AMPLIAÇÃO DE 15000X.

Observou-se que todos os materiais híbridos e o argilomineral “*in-natura*” (Tabela 5) apresentam altos teores de silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O) sendo característico da paligorsquita. Além dos elementos característicos do argilomineral, pode-se constatar a presença de carbono (C) em todas as amostras e com um pequeno acréscimo para os materiais híbridos, podendo

sugerir que este aumento na massa é referente à presença dos corantes imobilizados no argilomineral.

Este aumento é uma sugestão indireta, pois o argilomineral “*in-natura*” apresenta teores de carbono oriundo de matéria orgânica presente no solo. Pode-se identificar ainda a presença de titânio (Ti), ferro (Fe) em todas as amostras e um baixo teor de fósforo (P) presente no argilomineral “*in-natura*”.

TABELA 5. RESULTADOS DAS ANÁLISES PONTUAIS POR EDS, (% EM MASSA), REFERENTE AO ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*”, PGS (FIG.19-a) E OS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (FIG.19-b) E PGS/VC (FIG.19-c).

	Pontos	C (%)	O (%)	Ti (%)	Fe (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	P (%)
Fig.19-a	1	2,73	44,24	15,05	0,45	2,08	2,65	32,8	-
	2	2,63	43,37	13,87	1,45	5,84	6,49	26,35	-
	3	2,67	44,28	15,06	1,17	5,97	5,76	25,09	-
	4	2,32	44,19	15,45	1,72	5,74	5,65	22,43	2,55
Fig.19-b	1	5,94	47,73	-	1,20	3,84	9,50	31,79	-
	2	4,15	43,36	18,29	1,85	3,31	5,56	23,48	-
	3	6,70	49,50	-	-	4,55	6,96	32,29	-
	4	4,01	42,97	15,16	1,29	3,74	5,42	27,41	-
Fig.19-c	1	5,94	47,73	-	1,20	3,84	9,50	31,79	-
	2	3,34	44,77	16,16	1,62	3,28	8,22	22,61	-
	3	3,32	44,12	15,90	1,04	3,30	3,90	28,42	-
	4	3,11	44,41	15,18	1,79	4,51	6,45	24,55	-
	5	3,46	43,79	16,29	1,64	4,20	5,13	25,49	-

5.9 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

A Figura 20 apresenta o espectro das medidas obtidas pela técnica de XPS, com a finalidade de avaliar a estrutura química na superfície dos materiais híbridos e da paligorsquita “*in-natura*”, podendo assim avaliar os picos dos elementos magnésio, alumínio, silício, oxigênio, carbono. Porém não foi possível determinar o teor de nitrogênio (N) e enxofre (S) devido a técnica apresentar um baixo limite de detecção para esses elementos.

Não foi também possível a quantificação de outros elementos como carbono e oxigênio nas amostras devido a presença de impurezas presentes na paligorsquita “*in-natura*”, assim a técnica teve caráter meramente qualitativo.

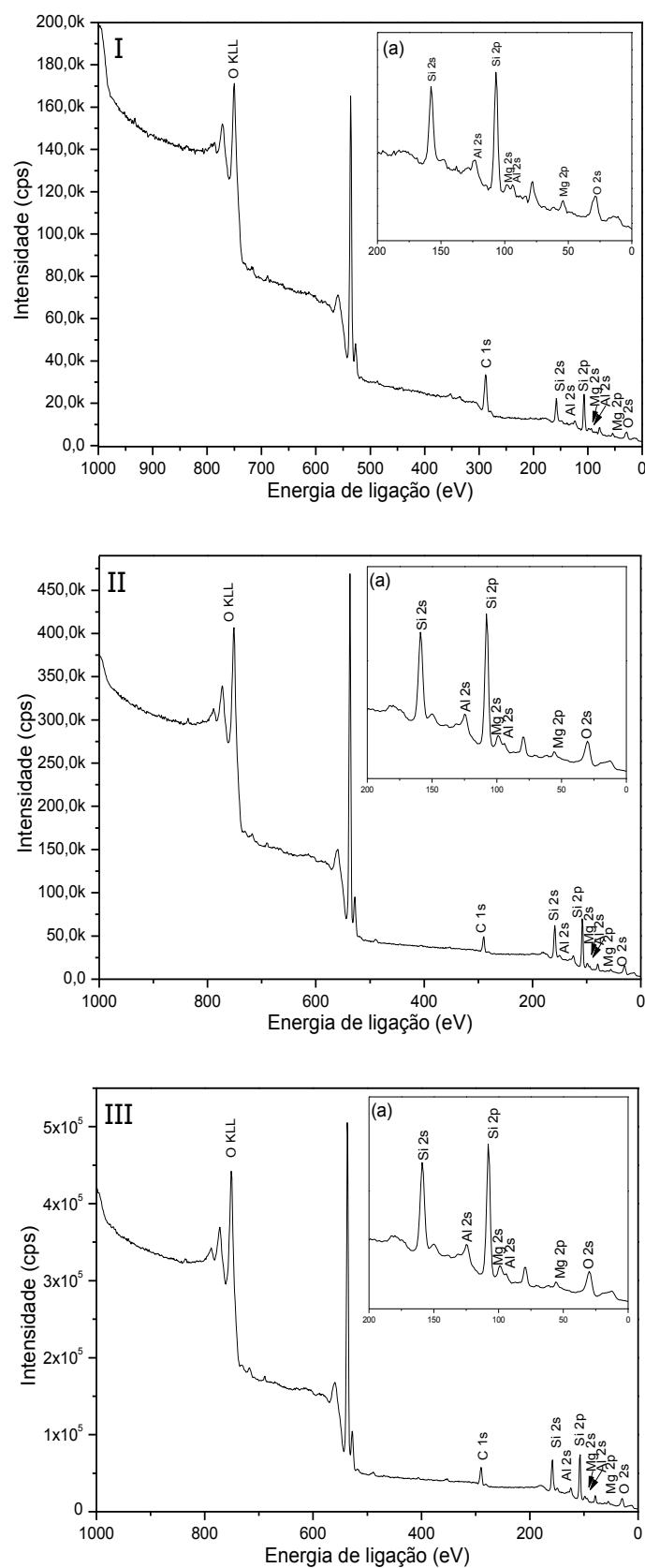


FIGURA 20 - ESPECTROS DE XPS DO ARGILOMINERAL "IN-NATURA" (I) E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS, PGS/ALM (II) E PGS/VC (III).

5.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Figura 21 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão do argilomineral “*in natura*” e dos materiais híbridos.

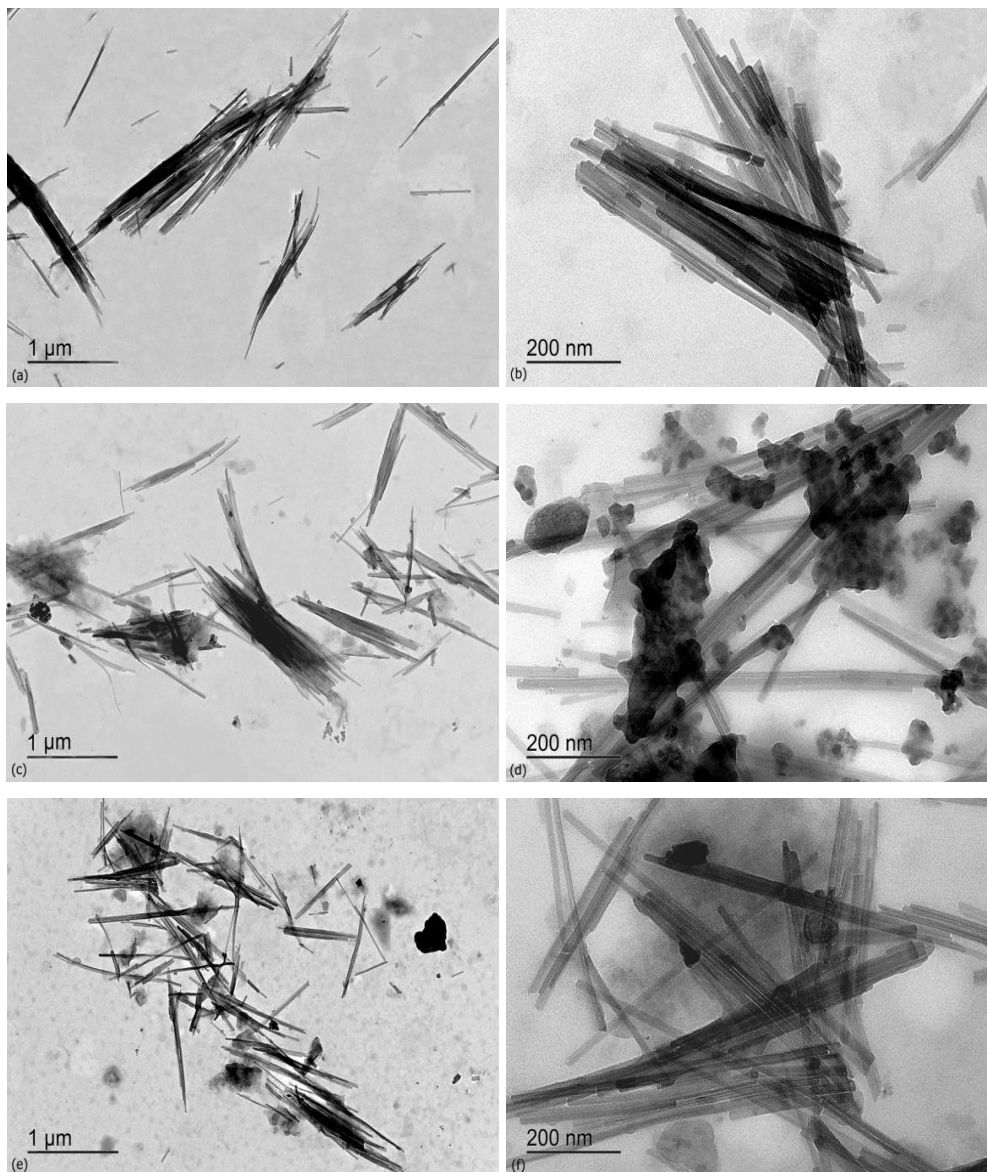


FIGURA 21 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS SÓLIDOS COM AMPLIAÇÕES DE 5.000X (1 µm) E 25.000X (200 nm) RESPECTIVAMENTE: PGS (a-b), PGS/ALM (c-d) E PGS/VC (e-f).

Pôde-se observar que a paligorsquita “*in natura*” se apresenta na forma de aglomerados de agulhas com comprimentos variados (Fig. 21 a-b) estando de acordo com a literatura [59]. Após a interação com os corantes ambos os materiais (PGS/ALM (Fig. 21 c-d) e PGS/VC (Fig. 21 e-f)) exibem forma fibrosa, não alterando a morfologia inicial da paligorsquita durante o processo de moagem mecanoquímica e tratamento ácido. Pôde-se ainda observar pontos

escuras nas respectivas imagens dos materiais híbridos e do argilomineral que podem ser atribuídos a presença de quartzo nas amostras, assim como relatado anteriormente pela técnica de difração de raios X.

É difícil estimar as dimensões dos cristais precisamente, porém observa-se claramente que as fibrilas são bastante homogêneas no que consistem as dimensões e ocorrem na forma de aglomerados de dimensões micrométricas e com diâmetros na ordem de dezenas de ângstrons.

5.11 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES DE POLI (ALCCOL VINÍLICO)-PVA COM ARGILOMINERAL OU PGS/CORANTES (ALM, VC)

A paligorsquita foi utilizada como carga no PVA para estudo comparativo, obtendo-se filmes homogêneos e transparentes mesmo com teores de 8% do argilomineral no PVA o que atesta na dispersão homogênea das cargas no polímero. Observa-se também uma leve tonalidade amarela em todos os filmes com o argilomineral “*in-natura*” (Fig. 22), podendo se atribuída esta tonalidade ao ferro presente no argilomineral, como identificando pela técnica de EDS.

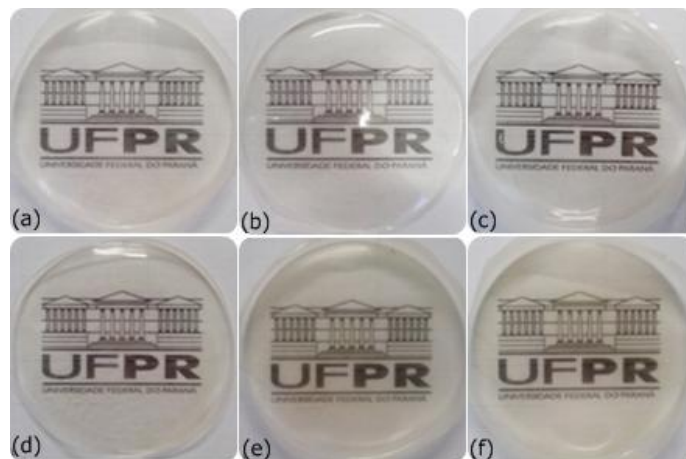


FIGURA 22 - FILMES DE PVA CONTENDO ARGILOMINERAL NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (A) 0% (PVA), (B) 1,0 %, (C) 2,0%, (D) 3,0% (E) 5,0% E (F) 8,0%.

Da mesma forma, os materiais híbridos contendo o corante alaranjado de metila (Fig. 23) e vermelho congo (Fig. 24), se apresentaram coloridos e transparentes o que atesta a boa homogeneidade e manutenção do corante no argilomineral após a preparação dos filmes dos compósitos. Observa-se que a intensificação da coloração ocorre com o aumento do teor de pigmento, conforme esperado para esse tipo de material.

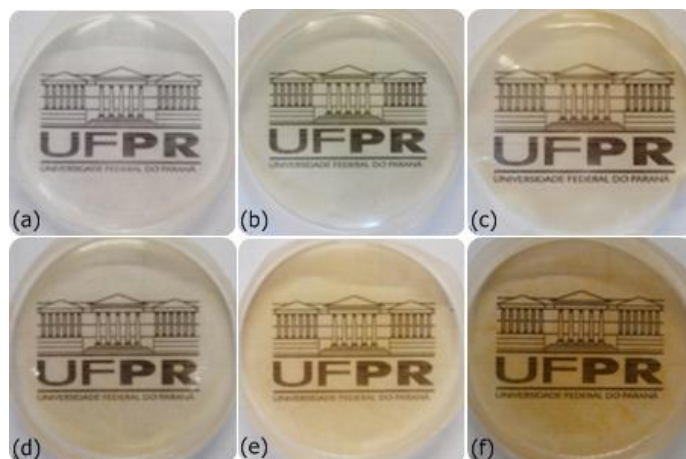


FIGURA 23 - FILMES DE PVA CONTENDO MATERIAL HÍBRIDO PGS/ALM NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (A) 0% (PVA), (B) 1,0 %, (C) 2,0%, (D) 3,0% (E) 5,0% E (F) 8,0%.

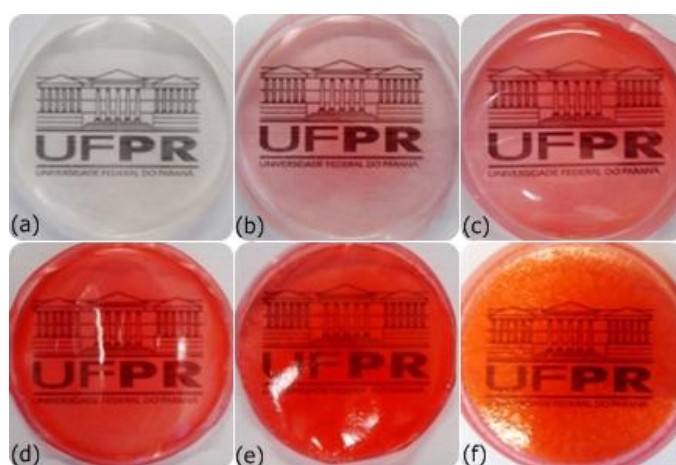


FIGURA 24 - DE PVA CONTENDO MATERIAL HÍBRIDO PGS/VC NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (A) 0% (PVA), (B) 1,0 %, (C) 2,0%, (D) 3,0% (E) 5,0% E (F) 8,0%.

5.12 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de FTIR dos compósitos contendo o argilomineral “*in-natura*” (I) e os materiais híbridos, PGS/ALM (II) ou PGS/VC (III) com diferentes percentuais de carga em relação à massa do PVA podem ser observados na Figura 25. As bandas de maior intensidade podem ser atribuídas à matriz do PVA sendo as atribuições descritas na Tabela 6 [60].

Existem pequenas contribuições relativas às cargas, especialmente para maiores teores de cargas nos compósitos. Os compósitos quando comparados com o PVA puro, apresentaram um alargamento na região da banda de 1083 cm^{-1} , como já mencionado na seção 5.4, esta região é característica de estiramento de Si-O do argilomineral. Sendo que este alargamento está mais pronunciado para os materiais híbridos e de maior percentual de cargas. Pode-

se observar ainda que todos os materiais apresentaram variações na intensidade nos espectros podendo se atribuir esta variação à matéria orgânica presente nas cargas.

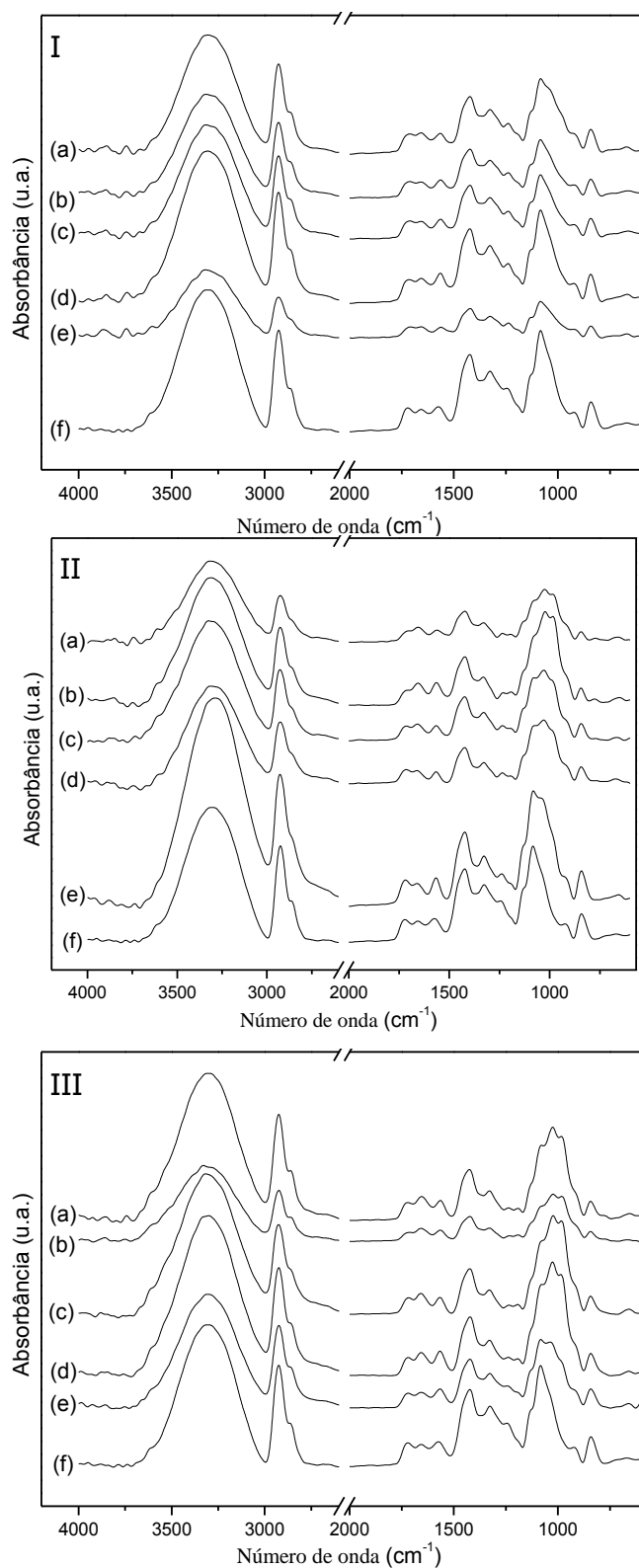


FIGURA 25 - ESPECTRO DE FTIR DOS FILMES DE PVA COM O ARGILOMINERAL "IN-NATURA" COM DIFERENTE PORCENTAGEM EM RELAÇÃO A MASSA DO PVA: (A) 8%, (B) 5%, (C) 3%, (D) 2%, (E) 1%, (F) 0%.

TABELA 6. BANDAS ATRIBUÍDAS NO ESPECTRO DE FTIR DO PVA.

Banda	Modo vibracional
842	ν (C-C)
922	δ (CH)-CH ₂
1083	ν (C-O)-C-OH
1234	δ (C-O)
1329	δ (OH)-C-OH
1417-1461	δ (CH)-CH ₂
1650-1630	δ (OH)
2009	δ (CH)
2870-2937	ν (CH)
3200-3600	ν (OH) ou (NH)

ν = estiramento; δ = dobramento (deformação).

5.13 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Nos difratogramas de raios X dos filmes de PVA e dos compósitos de PVA contendo os materiais híbridos ou argilomineral “*in-natura*” (Fig. 26), com diferentes percentuais de carga, podendo observar um pico de difração largo para todos os filmes posicionado em aproximadamente 20 ° (em 2 θ), além de um ombro na região de 22,5 ° (em 2 θ) que são correspondente aos planos 10-1 e 101 característico da estrutura cristalina do PVA atático [61,62].

Nos filmes com a presença do argilomineral na forma “*in-natura*” ou dos materiais híbridos, o pico de difração mais intenso da paligorsquita em 8,5 ° (em 2 θ) referente o plano 110 do argilomineral se manteve inalterado, conforme esperado. Os filmes ainda apresentam quartzo como contaminante, oriundo do argilomineral. As intensidades dos picos de difração da paligorsquita, seu contaminante quartzo e materiais híbridos, não são proporcionais ao teor de cargas utilizado na preparação dos filmes o que pode evidenciar um processo de sedimentação do quartzo durante a preparação dos filmes dos compósitos.

Para se avaliar uma eventual sedimentação, medidas de difração de raios X foram realizadas nos diferentes lados dos filmes contendo 8% de carga conforme imagem ilustrativa de microscopia da Figura 27. Como se pôde constatar através dos difratogramas de raios X (Fig. 28), em todos os filmes foram evidenciados maiores teores de quartzo na face inferior do filme, podendo sugerir que ocorreu uma sedimentação do quartzo no processo de evaporação solvente. Esse comportamento é inesperado porque as

suspensões de PVA são bastante viscosas o que deveria impedir uma sedimentação, porém os cristais de quartzo parecem ser suficientemente grandes para que esse fenômeno ocorra.

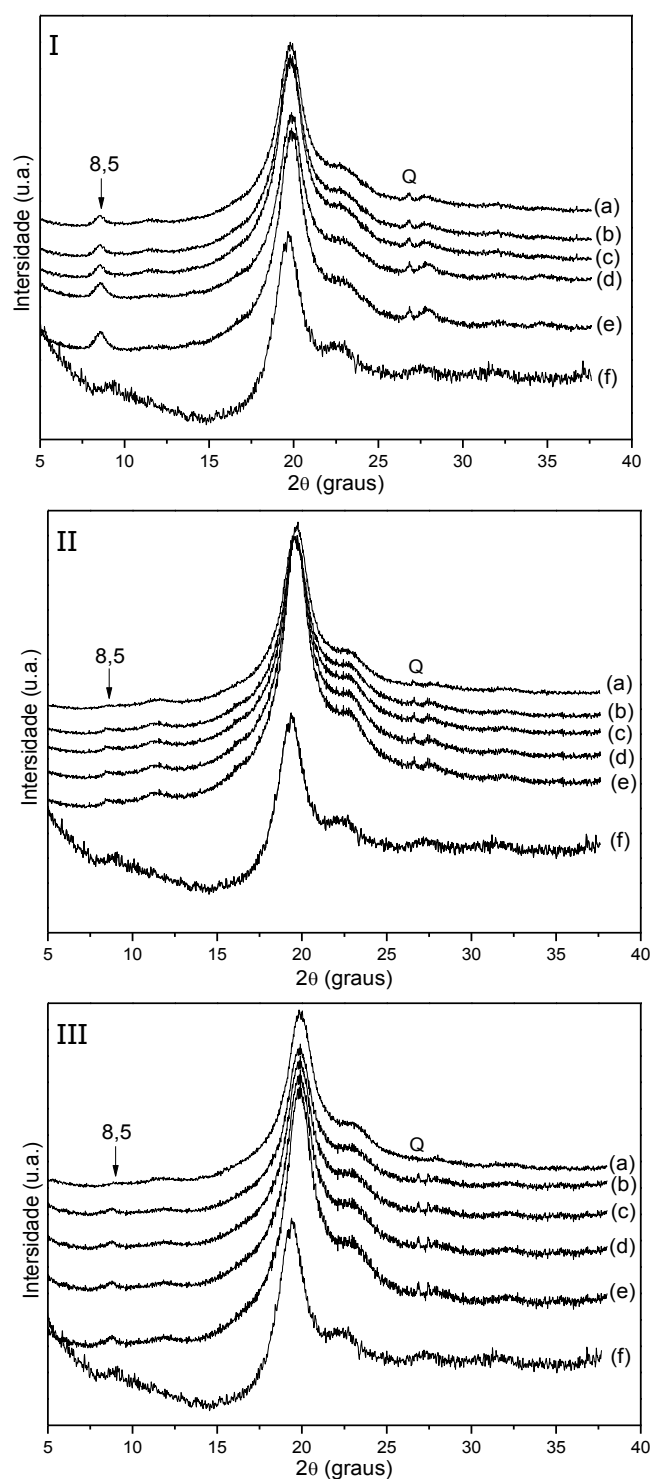


FIGURA 26 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FILMES DE PVA COM O ARGILOMINERAL, I (PGS) E OS MATERIAIS HÍBRIDOS II (PGS/ALM) E III (PGS/PGSVC) COM DIFERENTE PORCENTAGEM EM RELAÇÃO A MASSA DO PVA: (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, (d) 5%, (e) 8%, (f) 0%. * = PICO PORTA AMOSTRA DE AL. TODAS AS ANÁLISES FORAM REALIZADAS NA PARTE SUPERIOR DOS FILMES. CONTAMINANTE: (QUARTZO = Q).

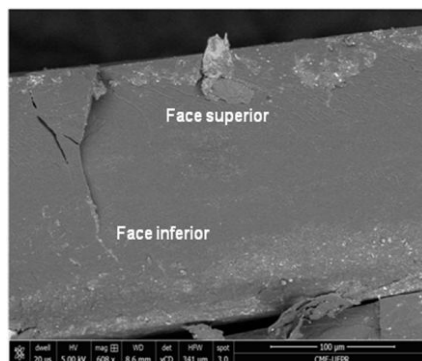


FIGURA 27 - IMAGEM DE MEV DE UMA SESSÃO TRANSVERSAL DO FILME DE PVA CONTENDO ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*” NA PROPORÇÃO 8,0 % (PGS). FACE SUPERIOR, FACE INFERIOR, VOLTAGEM 5KV E AMPLIAÇÃO DE 600X.

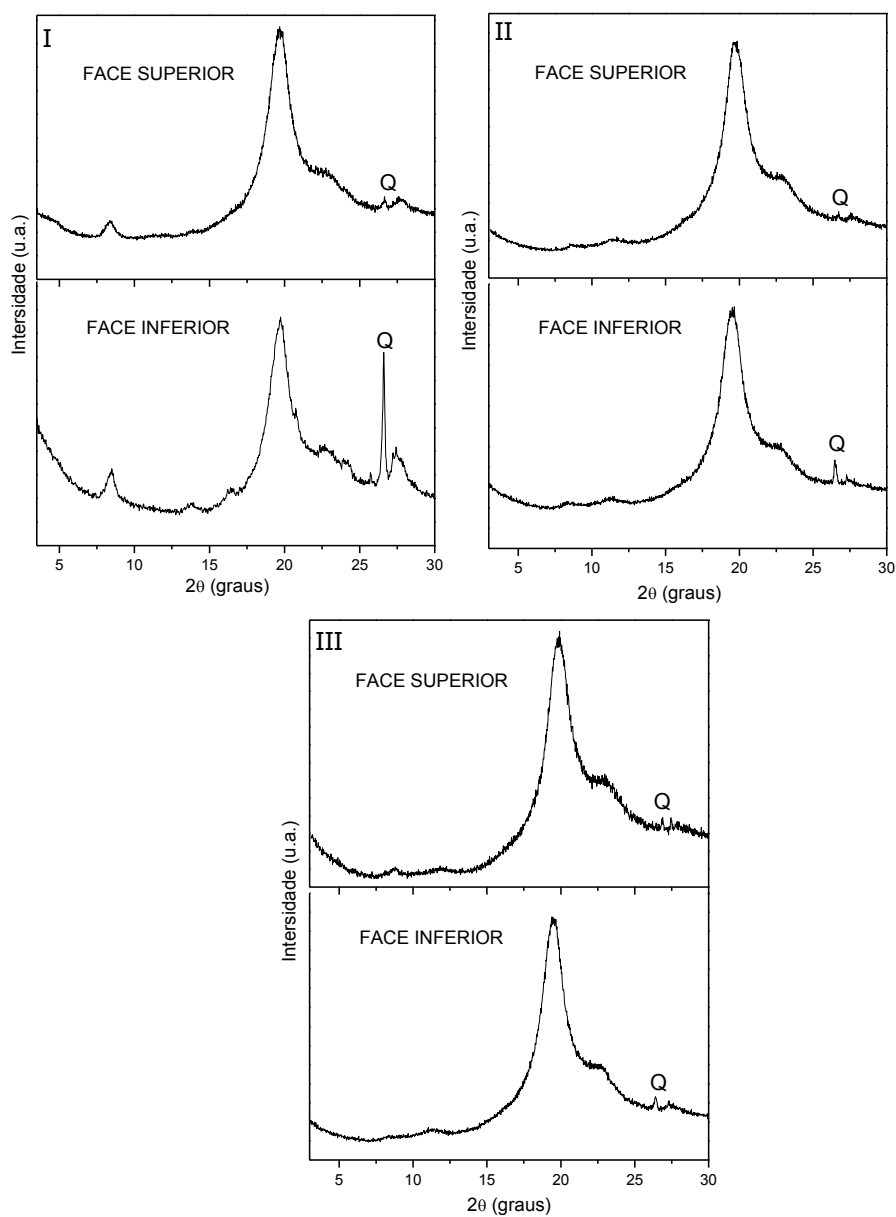


FIGURA 28 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS DIFERENTES FACE DOS FILMES COM 8% DE CARGA DO ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*” (I), E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS, PGS/ALM (II) E PGS/VC (III). FACE SUPERIOR E FACE INFERIOR. QUARTZO = Q.

5.14 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Na imagem de microscopia eletrônica de varredura dos filmes (Fig. 29), utilizaram-se corpos de provas fraturados com nitrogênio líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

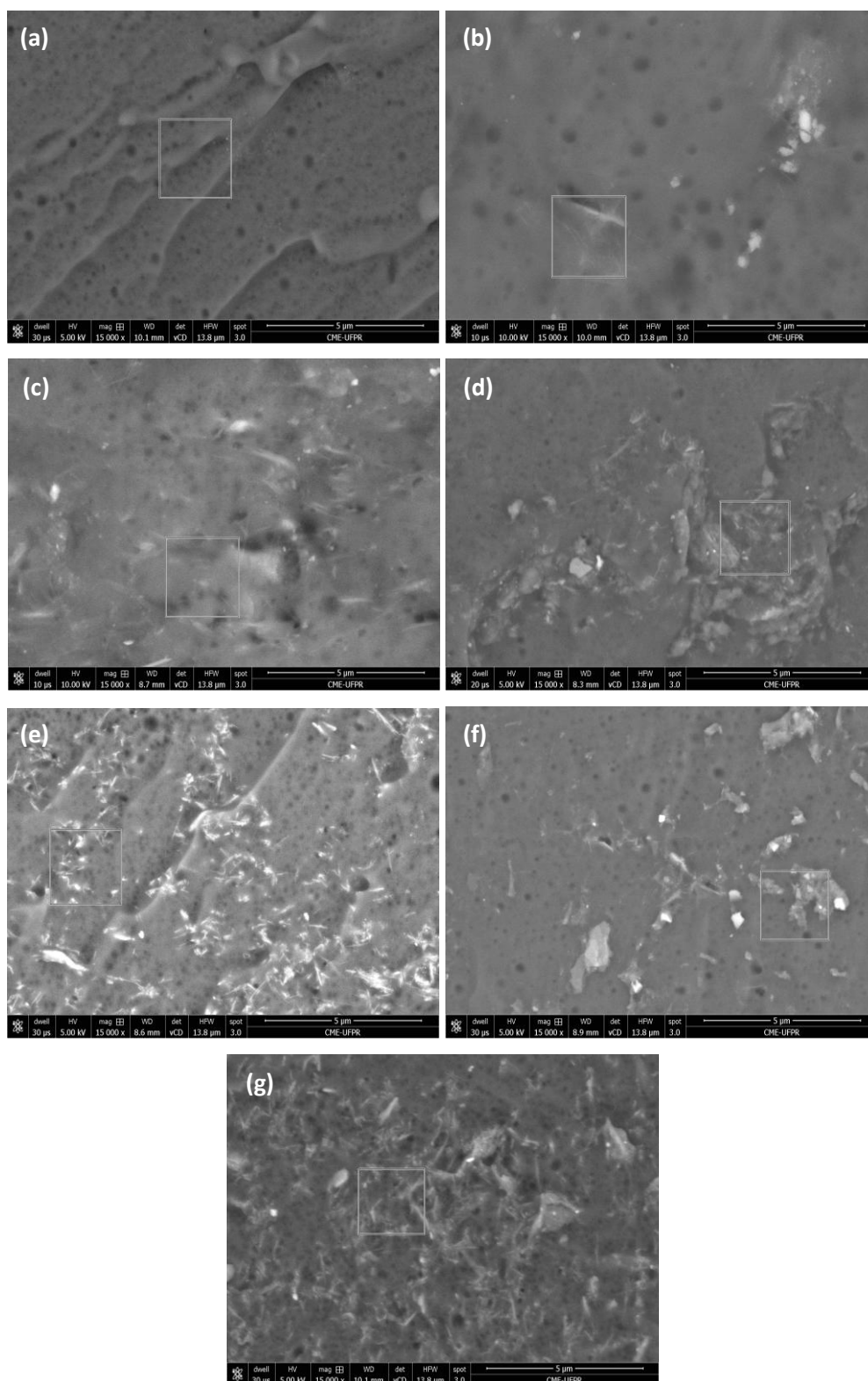


FIGURA 29 - IMAGENS DE MEV E EDS DA ÁREA DOS FILMES DE PVA CONTENDO ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*” E MATERIAIS HÍBRIDOS NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (a) 0% (PVA), (b) 1,0 % (PGS), (c) 8,0% (PGS), (d) 1,0% (PGS/ALM), (e) 8,0% (PGS/ALM), (f) 1,0% (PGS/AVC) E (g) 8,0% (PGS/AVC). VOLTAGEM 10KV E AMPLIAÇÃO DE 15000X.

Observa-se que em todas as amostras com exceção do polímero puro, apresentaram fibrilas características da morfologia do argilomineral as quais estão dispersas no polímero, aparentemente de forma homogênea ao longo da sessão transversal do filme. Nas imagens observou também pontos escuros que são gerados durante o processo de medida e como são relativos a danos provocados pela radiação de elétrons, devem ser desconsiderados.

Em áreas abrangentes das amostras, indicadas nas imagens de micrografias (Fig. 29) foram realizadas medidas de EDS (Tabela 7). Observou-se que todas as amostras apresentaram elementos característicos do argilomineral, além de um alto percentual de carbono e oxigênio referente à matriz polimérica.

TABELA 7. RESULTADOS DAS ANÁLISES DE EDS DOS FILMES (% EM MASSA), REFERENTES À FIGURA 23.

Amostra	C (%)	O (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Na (%)
PVA	77,73	21,59	-	-	-	-	0,68
PVA-PGS 1%	72,21	21,37	0,29	1,69	2,06	-	2,38
PVA-PGS 8%	72,31	19,93	0,42	2,84	0,96	-	3,54
PVA-PGS/ALM 1%	68,41	22,19	3,97	2,54	2,43	0,46	-
PVA-PGS/ALM 8%	73,83	20,98	1,36	1,60	2,24	-	-
PVA-PGS/VC 1%	71,26	21,86	0,36	0,36	0,67	1,05	4,44
PVA-PGS/VC 8%	65,40	22,78	0,75	1,08	3,36	-	6,63

Para investigar mais detalhadamente os materiais inorgânicos presentes nos filmes, foram realizadas medidas de EDS em regiões pontuais e utilizando uma menor voltagem, para preservar as amostras de maiores danos (Fig. 30). Por meio destas medidas pontuais de MEV-EDS foi possível identificar a presença de baixos percentuais de sódio na matriz polimérica Tabela 8 (Fig.30-a), porem nos compósitos sem a presença de material híbrido Tabela 8 (Fig.30-b,c) apresentaram uma taxa sódio maior que a matriz polimérica pura, podendo assim sugerir que o sódio presente é proveniente do argilomineral “*in-natura*” e não a uma eventual presença de sal de sódio dos corantes.

As medidas de EDS em regiões pontuais ainda corroboraram para a identificação de elementos como o titânio e o ferro presente no argilomineral e no material híbrido Tabela 8 (Fig.30-b,g), uma vez que estes elementos, entre outros, já foram identificados na seção 5.7.

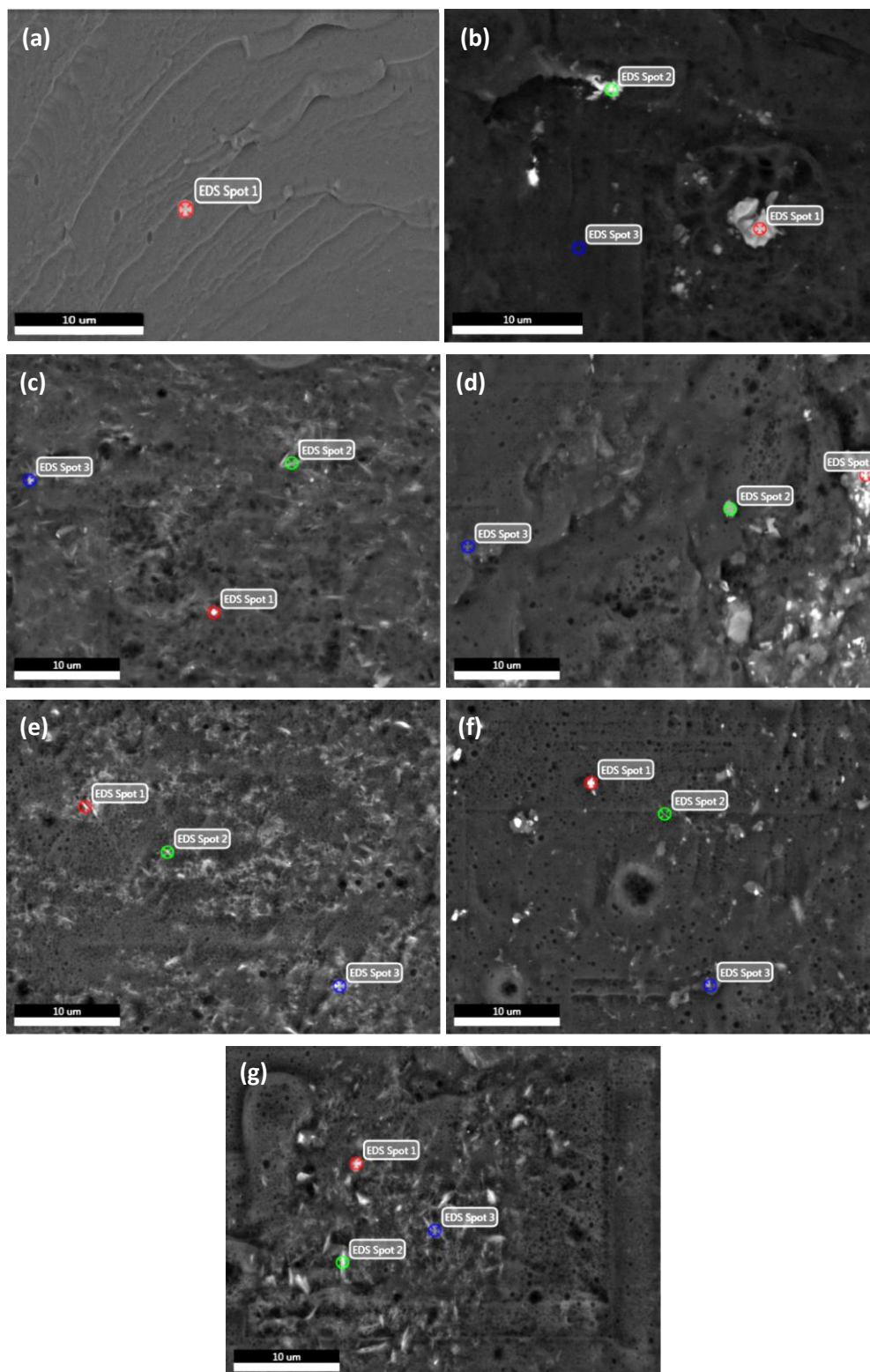


FIGURA 30 - IMAGENS DE MEV E EDS PONTUAL DOS FILMES DE PVA CONTENDO ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*” E MATERIAIS HÍBRIDOS NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (a) 0% (PVA), (b) 1,0 % (PGS), (c) 8,0% (PGS), (d) 1,0% (PGS/ALM), (e) 8,0% (PGS/ALM), (f) 1,0% (PGS/AVC) E (g) 8,0% (PGS/AVC). VOLTAGEM 5KV E AMPLIAÇÃO DE 5000X.

Verificou-se ainda a presença de enxofre na superfície das fraturas dos compósitos Tabela 8 (Fig.30-d,f), podendo sugerir que o enxofre é proveniente

dos grupos sulfonatos dos corantes azo. Porém, nos filmes com menor porcentagem de carga de material híbrido este não foi identificado (Tabela 8 - Fig.30-e,g), o que se justifica devido as medidas serem feitas em regiões pontuais das amostras. Alguns pontos são ricos em silício o que atesta a presença de quartzo como contaminante.

TABELA 8. RESULTADOS DAS ANÁLISES PONTUAIS POR EDS (% EM MASSA), PVA (FIG. 30-a) E DOS FILMES CONTENDO: 1 % DE ARGILOMINERAL (FIG.30-b) E 8 % ARGILOMINERAL (FIG.30-c) E DOS MATERIAIS HÍBRIDOS, 1% PGS/ALM (FIG.30-d), 8% PGS/ALM (FIG.30-e), 1% PGS/VC (FIG.30-f), 8% PGS/VC (FIG.30-g).

Pontos EDS (Spot)	C (%)	O (%)	Ti (%)	Fe (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Na (%)	S (%)
Figura 30-a	1	73,5	26,42	-	-	-	-	0,08	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Figura 30-b	1	26,70	36,55	2,94	26,12	-	6,71	0,34	0,64
	2	70,83	20,11	-	-	0,28	5,27	1,18	2,33
	3	71,73	21,91	-	-	-	5,40	0,96	-
Figura 30-c	1	64,50	20,46	-	-	3,27	3,36	5,08	3,33
	2	58,77	19,83	-	-	2,87	5,71	11,57	1,25
	3	70,23	20,48	-	-	0,22	0,78	2,83	5,46
Figura 30-d	1	58,42	35,74	-	-	1,42	1,16	0,87	1,77
	2	62,40	27,14	-	-	-	2,92	2,57	2,48
	3	63,74	25,12	-	-	1,48	3,15	3,62	2,89
Figura 30-e	1	64,37	20,11	-	-	0,30	1,41	4,48	9,33
	2	69,54	21,48	-	-	0,21	0,72	2,49	5,56
	3	67,70	23,13	-	-	0,41	1,23	3,66	3,87
Figura 30-f	1	39,04	32,24	-	-	0,30	0,05	0,13	28,24
	2	68,18	24,10	-	-	-	0,35	2,54	3,59
	3	69,43	22,94	-	-	0,70	0,85	2,63	2,89
Figura 30-g	1	50,37	33,39	-	0,92	1,66	2,39	9,67	1,60
	2	50,72	32,12	-	1,44	1,62	2,44	9,58	2,08
	3	55,56	23,22	-	-	1,48	2,18	10,32	7,24

5.15 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os resultados das propriedades mecânicas se referem às medidas de módulo de Young, tensão máxima e alongamento dos filmes de PVA puro e compósitos contendo a paligorquita pura e os materiais híbridos (Fig. 31 e Tabela 9). Os valores obtidos através dos ensaios mecânicos com suas respectivas médias e desvio padrão são referentes às médias de cinco amostras testadas para cada filme. Embora exista um grande desvio padrão na maioria das medidas de módulo devido principalmente a não homogeneidade

nas dimensões dos filmes, pode se observar que a paligorsquita “*in-natura*” e a material híbrido PVA-PGS/VC mostra pouca influência nas propriedades elásticas do PVA. O mesmo efeito é observado para a tensão máxima, com tendência para a diminuição dessa propriedade. Apesar da manutenção do módulo, as amostras tendem a diminuir o alongamento para o híbrido PVA-PGS/VC o que pode evidenciar uma boa interação entre a matriz e a carga. A paligorsquita “*in-natura*”, entretanto aumenta o alongamento.

A paligorsquita é hidrofílica e deveria permitir uma boa interação com a matriz hidrofílica do PVA, e uma boa adesão interfacial entre a superfície das fibras do argilomineral com as moléculas de polihidroxiladas do PVA, restringindo o movimento molecular durante o alongamento das amostras porém esse efeito não foi evidenciado.

TABELA 9. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DOS COMPOSTOS DE PVA CONTENDO MATERIAIS HÍBRIDOS E ARGILOMINERAL “*IN-NATURA*”, COM UMIDADE DE 43%.

Módulo de Young (GPa)			
%	PVA-PGS	PVA-PGS/ALM	PVA-PGS/AVC
0,0*	2,25±0,18	2,25±0,18	2,25±0,18
1,0	2,10±0,37	1,70±0,27	1,61±0,36
2,0	2,32±0,42	2,51±0,42	2,13±0,47
3,0	1,82±0,20	2,94±0,41	2,02±0,10
5,0	2,07±0,33	1,97±0,41	1,47±0,30
8,0	1,70±0,40	2,64±0,30	1,66±0,12

Tensão Máxima (MPa)			
%	PVA-PGS	PVA-PGS/ALM	PVA-PGS/AVC
0,0*	66,60±2,02	66,60±2,02	66,60±2,02
1,0	51,40±10,62	67,10±6,24	44,58±5,58
2,0	53,93±13,29	117,61±8,10	61,40±11,76
3,0	30,20±15,25	115,19±10,20	57,61±7,15
5,0	65,28±16,03	88,67±17,05	45,01±6,60
8,0	61,30±20,30	93,85±16,70	48,02±2,20

Alongamento			
%	PVA-PGS	PVA-PGS/ALM	PVA-PGS/AVC
0,0*	15,06±1,73	15,06±1,73	15,06±1,73
1,0	18,00±2,25	30,00±6,21	14,47±0,12
2,0	28,51±4,61	19,50±2,10	12,00±1,00
3,0	-	13,40±2,30	12,75±2,81
5,0	-	17,40±2,50	13,74±1,00
8,0	-	10,80±0,40	12,47±0,90

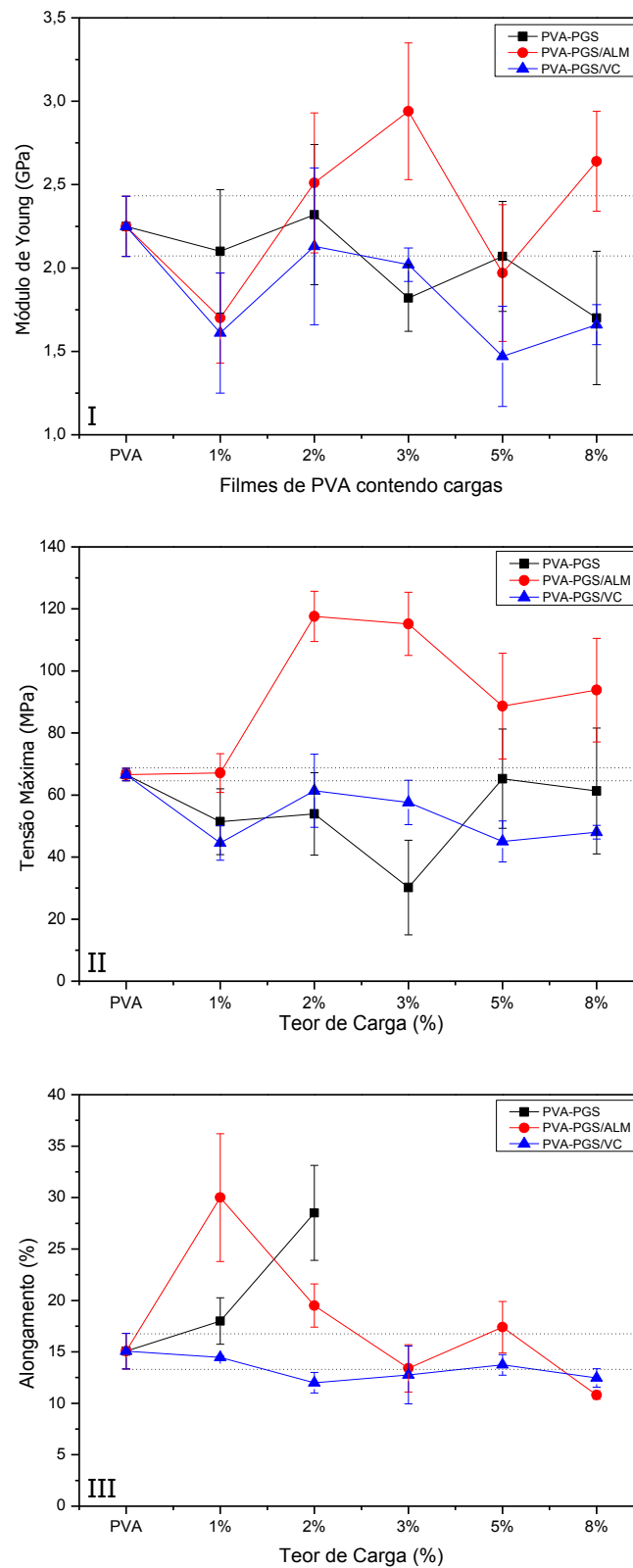


FIGURA 31. MÓDULO DE YOUNG (I), TENSÃO MÁXIMA (II) E ALONGAMENTO (III) DOS FILMES DE PVA CONTENDO DIFERENTES TEORES MATERIAIS HÍBRIDOS OU ARGILOMINERAL.

Uma hipótese para que esse efeito não tenha sido observado é a formação de aglomerados da carga nos corpos de prova, embora os compósitos de PVA sejam homogêneos a olho nú.

No caso da utilização da carga PVA-PGS/ALM, com pequenos teores de 2 e 3%, existe um aumento significativo do aumento do módulo, o que atesta uma boa interação da carga com o polímero. Em todos os teores de carga, ocorreu um aumento da tensão máxima, o que é muito desejável já que as amostras embora mais rígidas são mais resistentes à tensão aplicada. O pico da tensão máxima ocorre para os teores de 2 e 3% de carga.

O alongamento normalmente possui um comportamento que é o inverso do módulo, quando maior o módulo, as amostras são mais rígidas e possuem uma menor capacidade de alongamento, conforme observado.

5.16 MEDIDAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A fim de averiguar o comportamento térmico do PVA puro e dos compósitos obtidos com os diferentes percentuais de carga de materiais híbridos, as entalpias das mudanças de estados foram calculadas pela integração das áreas dos picos de fusão e cristalização obtidos nas curvas de DSC (Fig.32-I, II), Tabela 10.

Observa-se durante o processo de aquecimento dos filmes (Fig. 32) um pequeno pico largo endotérmico na região de 130 °C que ocorre em algumas amostras, independente do tipo de carga. Este pico pode ser atribuído à remoção de moléculas de água fisissorvidas. Estas águas são remanescentes do processo de aquecimento (120 °C durante 5 minutos), que não foi totalmente efetivo para removê-las.

Observa-se ainda que o polímero puro apresenta um pico endotérmico com um máximo em 217,7 °C (Fig. 32), sendo este atribuído ao ponto de fusão do PVA semicristalino [63]. Na literatura há relatos de que a fusão do PVA puro ocorre entre 216 e 220 °C [64, 65]. Observa-se também que no caso das amostras contendo a paligorsquita "*in-natura*" existe uma pequena influência da posição do pico de fusão em função da carga utilizada. De modo geral (Fig. 32, Tabela 10), é possível observar que, com o aumento do teor de carga do

argilomineral “*in-natura*” ocorre uma tendência de diminuição da entalpia da fusão e da cristalização, o que é compatível com a boa interação entre a superfície das fibras da paligorsquita com as moléculas polihidroxiladas do PVA, dificultando que as cadeias se organizem e formem domínios cristalinos.

TABELA 10. PARÂMETROS TÉRMICOS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PVA COM O ARGILOMINERAL “*IN NATURA*”.

Amostra	Fusão		Cristalização	
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
PVA	217,4	-52,65	172,7	36,99
PVA PGS 1,0 %	217,6	-5,97	169,9	3,94
PVA PGS 2,0 %	218,4	-42,74	170,7	35,46
PVA PGS 3,0 %	219,9	-7,32	178,5	7,57
PVA PGS 5,0 %	219,1	-8,33	171,8	5,03
PVA PGS 8,0 %	218,7	-31,33	167,1	19,51

Nos filmes de PVA contendo material híbrido PGS/ALM (Fig. 32-III, IV) foram observados comportamentos semelhantes aos observados com os filmes contendo o argilomineral “*in-natura*”, embora sejam observados deslocamentos dos picos de fusão para maiores ou menores temperaturas, porém não sistemáticos.

Observa-se que os filmes apresentaram uma menor entalpia de fusão e cristalização (exceção para as entalpias de cristalização dos filmes com 3 e 5% de carga) quando comparada com o PVA puro (Tabela 11). Os deslocamentos dos picos de fusão e cristalização são aleatórios. Esse aumento de cristalinidade relativa para alguns filmes pode estar associado à menor interação das cargas hidrofobizadas pelo corante alaranjado de metila [66].

TABELA 11. PARÂMETROS TÉRMICOS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PVA COM MATERIAL HÍBRIDO PGS/ALM.

Amostra	Fusão		Cristalização	
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
PVA	217,4	-52,65	172,7	36,99
PVA PGS/ALM 1,0 %	214,0	-49,98	163,5	12,63
PVA PGS/ALM 2,0 %	217,1	-47,50	169,5	19,88
PVA PGS/ALM 3,0 %	201,7	-33,93	177,4	47,72
PVA PGS/ALM 5,0 %	201,9	-39,32	177,2	42,27
PVA PGS/ALM 8,0 %	218,8	-41,25	168,7	21,29

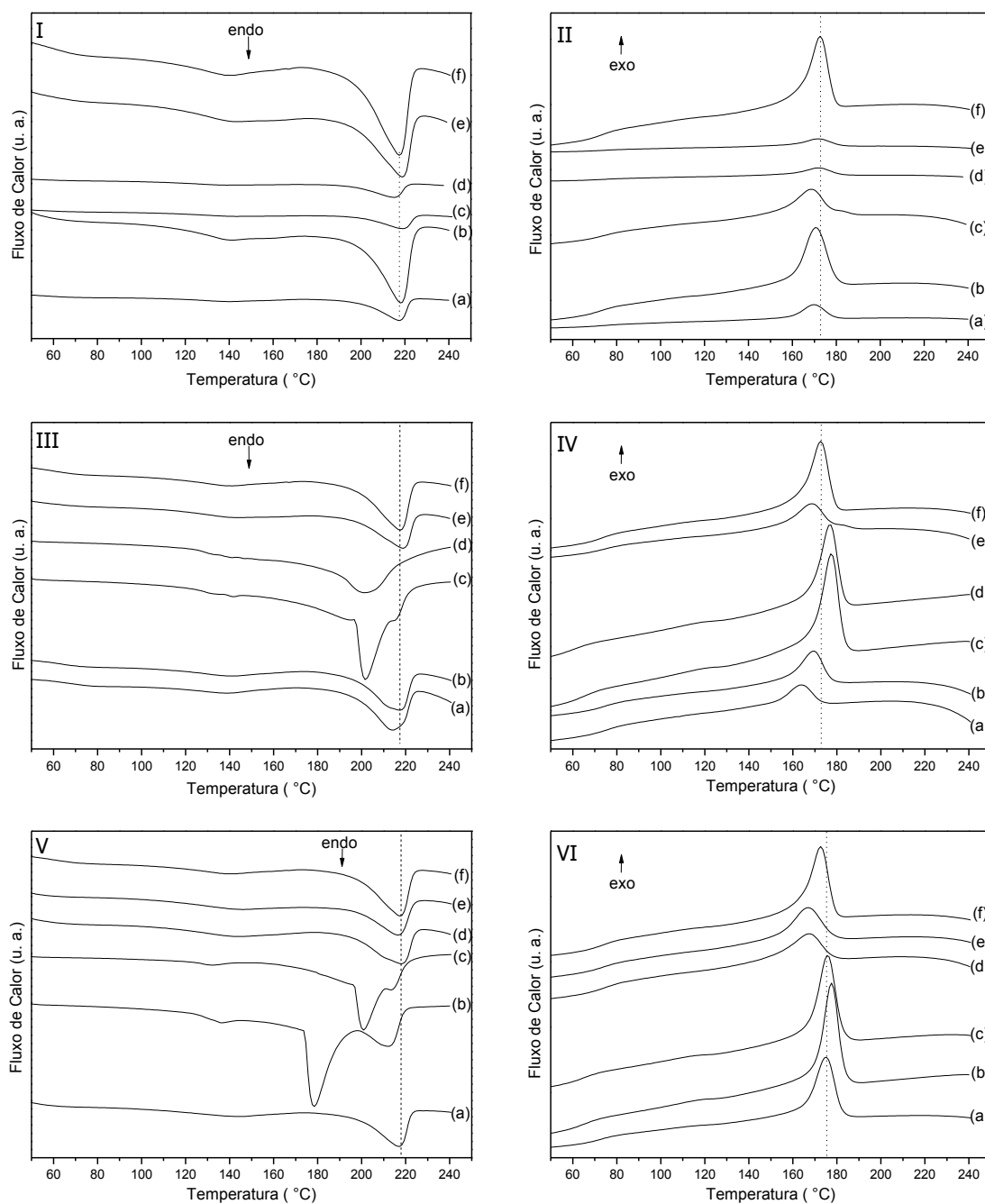


FIGURA 32 - CURVAS DE DSC (AQUECIMENTO = I, III, V E ESFRIAMENTO = II, IV, VI) DOS COMPÓSITOS PVA UTILIZANDO COMO CARGA O ARGILOMINERAL "IN-NATURA" (I,II) E OS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (III, IV) E PGS/VC (V, VI), COM DIFERENTE PORCENTAGEM EM RELAÇÃO A MASSA DO PVA: (a) 1 %, (b) 2%, (c) 3%, (d) 5%, (e) 8%, (f) 0%.

No caso do pico de fusão da amostra com 2% de PVA-PGS/ALM, o qual ocorre em menores temperaturas e com o desdobramento do pico, a confecção da amostra foi repetida e o mesmo comportamento foi observado (ver Anexo 5). Este efeito é comum em blendas poliméricas, quando um dos componentes

é um polímero amorfo, tendo relação direta entre o abaixamento da temperatura de fusão e deslocamento do pico de fusão para menores temperaturas [67] e está relacionado na alteração das proporções das fases amorfas e cristalinas na amostra [68]. Outros fatores que contribuem com a diminuição da entalpia de fusão e consequentemente o índice de cristalinidade é o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas além de possíveis processos de oxidação hidrolítica ou termolítica das moléculas do PVA [69].

O efeito de diminuição da entalpia de fusão e de cristalização também é observado para os filmes contendo os materiais híbridos PGS/VC (Fig. 32, Tabela 13), com exceção das entalpias de cristalização dos filmes contendo 2 e 3% de cargas. Esta exceção das entalpias de cristalização foi observada mesmo quando confeccionados novos filmes, confirmando o efeito e excluindo algum problema causado durante as medidas de DSC (ver Anexo 6).

TABELA 12. PARÂMETROS TÉRMICOS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE PVA COM MATERIAL HÍBRIDO PGS/VC.

Amostra	Fusão		Cristalização	
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
PVA	217,4	-52,65	172,7	36,99
PVA PGS/VC 1,0 %	216,9	-43,64	175,0	35,12
PVA PGS/VC 2,0 %	211,8	-37,47	177,5	40,84
PVA PGS/VC 3,0 %	200,8	-58,14	175,8	34,31
PVA PGS/VC 5,0 %	218,1	-47,19	167,5	20,74
PVA PGS/VC 8,0 %	216,8	-38,64	166,9	22,88

De modo geral não se pode inferir sobre as interações maiores ou menores das cargas contendo os dois corantes com o polímero, porém fica claro que esses materiais possuem uma menor interação com o polímero quando comparado com a palmitosquita *“in-natura”*.

6.0 CONCLUSÕES

Os materiais híbridos (paligorsquita contendo corantes azo) foram obtidos através de reação mecanoquímica em meio ácido, obtendo-se um teor próximo de 4% de imobilização dos corantes no argilomineral.

Através das técnicas como difração de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foi possível identificar a paligorsquita e a presença de algumas impurezas. Após reação mecanoquímica na presença de ácido clorídrico 0,5 mol/L durante a imobilização dos corantes, não houve danos estruturais identificáveis na paligorsquita.

Foi possível identificar a presença de corantes azo nos diferentes materiais híbridos formados utilizando a técnica de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível, sugerindo-se que o corante encontra-se em sua forma desprotonada.

Estudos preliminares de lixiviação demonstraram que somente em meio fortemente alcalino uma pequena percentagem dos corantes azo foi lixiviada, sugerindo que os materiais híbridos são estáveis à ataques químicos à exemplo do pigmento Azul Maya.

Com as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi possível comprovar que a morfologia fibrosa da paligorsquita, não sofre alteração perante o processo de imobilização. Através da técnica de EDS foi também possível comprovar a presença de impurezas no argilomineral “*in-natura*”, mas não foi possível detectar elementos presentes no corante devido ao seu baixo teor da matriz da paligorsquita e nem inferir sobre o posicionamento dos corantes na estrutura da paligorsquita durante o processo de imobilização.

Através das medidas de área superficial foi possível identificar que os materiais híbridos, além do argilomineral “*in-natura*” são materiais mesoporosos e que, os materiais híbridos apresentam uma maior área específica, sendo característica de formação de pontes de corantes que conectam diferentes fibras.

As medidas de análise térmica (TGA/DTA) mostraram que os materiais híbridos apresentam comportamento térmico semelhante do argilomineral “*in-*

natura”, e devido a presença de diferentes contaminantes e baixos teores de corantes, não foi possível realizar as suas quantificações. A quantificação foi realizada de forma indireta, quando da análise das soluções extratoras, após o processo de imobilização. O teor máximo dos corantes imobilizados foi de aproximadamente 4% em massa.

Os filmes dos compósitos de PVA obtidos apresentaram uma boa dispersão das cargas na matriz poliméricas, sendo evidente na homogeneidade, na coloração e transparência. Os filmes obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e apresentaram picos de difração característicos da presença do argilomineral na matriz polimérica, além de picos da matriz polimérica. Pode-se constatar também que os filmes de maior concentração apresentaram um maior teor de quartzo na face inferior dos filmes, evidenciando o processo de sedimentação desse durante a preparação dos filmes. Processos de sedimentação dos materiais fibrosos não foram detectados.

Nos ensaios mecânicos de tração pode-se observar que o material compósito contendo o material híbrido PVA-PGS/ALM tende a aumentar o módulo e a tensão máxima e diminuir o alongamento o que atesta uma boa interação das fibras contendo o alaranjado de metila, em relação à paligorsquita “*in natura*” e o material híbrido PVA-PGS/VC. Além desse aumento das propriedades mecânicas, especialmente para os teores de 2 e 3% ocorre a atribuição de novas funções no compósito de PVA como a cor, transparência, absorção da radiação ultravioleta e potencialmente outras não testadas.

Através da análise por DSC foi possível averiguar que os corantes imobilizados nos materiais híbridos além da argilomineral “*in-natura*” estão diretamente correlacionados com a cristalinidade e a estabilidade térmica dos filmes.

7.0 REFERÊNCIAS

- [1] ZARBIN, A. J. G., Química de (nano) Materiais. **Química Nova**, v.30, p.1479, 2007.

- [2] USUKI, A., KAWASUMI, M., KOJIMA, Y., OKADA, A., KURAUCHI, T. & KAMIGAITO, O., Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω - amino acids by ϵ -caprolactam. **Journal of Materials Research**, v.8, p.1174, 1993.

- [3] KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KURAUCHI, T., & KAMIGAITO, O., Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, v.8, p.1185, 1993.

- [4] QI, L.; CÖLFEN, H.; ANTONIETTI, M., Synthesis and characterization of CdS Nanoparticles by Double-Hydrophilic Block Copolymers. **Nano Letters**, v.1, p.61, 2001

- [5] BOURLINOS, A. B., KARAKASSIDES, M. A., SIMOPOULOS, A., AND PETRIDIS, D., Synthesis and Characterization of Magnetically Modified Clay. **Chemistry of Materials**, v.12, p.2640, 2000.

- [6] ZHU, J., UHL, F. M., MORGAN, A. B., WILKIE, C.A., Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhancer Termal Stability. **Chemistry of Materials**, v.13, p.4649, 2001.

- [7] REYES-VALERIO, C., De Bonampak al Templo Mayor: El Azul Maya en Mesoamerica: Colección America Nuestra. Mexico D, F, siglo XXI editores, v.40, p.157, 1993.

- [8] VAN OLPHEN, H., Maya blue: a clay organic pigment?. **Science**, v.154, p.645, 1966.

-
- [9] KLEBER, R., MASSCHELEIN-KLEINER, L., THISSEN, J., Etude et Identification du Bleu Maya. **Studies in Conservation**, v.12, p. 41, 1967.
- [10] R, J, GETTENS., Identification of pigments of mural paintings from Bonampak, Chiapas, Mexico. **American Antiquity**, v.27, p.557, 1962.
- [11] SANCHEZ, M., DEL, RÍO., P, MARTINETTO., REYES-VALERIO, C., E, DOORYHÉE., M, SUÁREZ., Synthesis and acid resistance of Maya Blue Pigment. **Archaeometry**, v.48, p.115, 2006.
- [12] OLPHEN, H. V., An Introduction to Clay Colloid Chemistry. 2 ed. **New York: John Wiley & Sons**, p.311, 1977.
- [13] SANTOS, P. S., Ciência e Tecnologia das Argilas. 2ed. **São Paulo: Editora Edgard Bücher Ltda**, v.1, p.408,1989.
- [14] GRIM, E. R., Applied Clay Mineralogy. 1 ed, **New York: McGraw Book Company**, 1962.
- [15] GARDOLINSKI, J. E., FILHO, H. P. M. F., WYPYCH, F., Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v.26, p.30, 2003.
- [16] MADEJOVÁ, J., BUJDÁK, J., JANEK, M., KOMADEL, P., Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta Part A**, v.54, p.1397, 1998.
- [17] AUERBACH, S., CARRADO, K., DUTTA, P., Handbook of Layered Materials. 1 ed., **New York: Marcel Dekker INC**, 2004.
- [18] MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v.17, p.207, 2000.

-
- [19] CHEN, D., PENG, Z., LIU, Q., Nonisothermal crystallization behavior of poly (ϵ -caprolactone)/attapulgite nanocomposites by DSC analysis. **Polymer Engineering and Science**, v.47, p.460, 2007.
- [20] HAYDN, H. MURRAY., Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite Sepiolite, and Common Clays. **Applied Clay Mineralogy**, p.188, 2007.
- [21] HADEN, W. L. Jr., Attapulgite: properties and uses. Proceedings of the 10th National. **Conference on Clays and Clay Minerals**, Pergamon Oxford, p.284, 1963.
- [22] WANG, L., SHENG, J., Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgite nanocomposites. **Polymer**, v.46, p.6243, 2005.
- [23] CALLISTER, W. D. J., Ciência e Engenharia de Materiais, uma introdução. 5ª ed. **Rio de Janeiro:LTC**. 2002.
- [24] CHAKRABARTI, S., DAS, D., GANGULI, D., CHAUDHURI, S., Tailoring of room temperature excitonic luminescence in sol-gel zinc oxide-silica nanocomposite films. **Thin Solid Films**, v.441, p 228, 2003.
- [25] CHANÉAC, C., TRONC, E., JOLIVET, J. P., Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterization. **journal of. Materials. Chemistry**, v.6, p.1905, 1996.
- [26] MARTEN, F. L., "Vinyl alcohol polymers", in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, H, F., Mark, N, M, Bikales., C. G. Overberger & G. Menges (eds.), **John-Wiley, New York**, v.17, 1985.
- [27] ZAINA, N. A. M., SUHAIMIB, M. S., IDRIS, A., Hydrolysis of liquid pineapple waste by invertase immobilized in PVA-alginate matrix. **Biochemical Engineering Journal**, v.50, p.83, 2010.

-
- [28] FINCH, C. A., Polyvinyl alcohol, properties and applications, **John-Wiley, New York**, p.622, 1973.
- [29] OKAYA, T., SUZUKI, A., & KIKUCHI, K., Importance of grafting in the emulsion polymerization of MMA using PVA as a Protective colloid Effect of initiators. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.153, p.123, 1999.
- [30] LIU, J. H., CHUNG, Y. C., & LI, M. T., Preparation of amphiphilic membranes using photosensitive polymers and their applications on the enzyme electrode. **Journal of Applied Polymer Science**, v.55, p.1441, 1995.
- [31] BATYRBEKOV, E. O., ISKAKOV, R., & ZHUBANOV, B. A., Synthetic and natural polymers as drug carriers for tuberculosis treatment. **Macromolecular Symposia**, v.127, p.251, 1998.
- [32] STAMMEN, J. A., WILLIAMS, S., KU, D. N., GULDENBERG, R. E., Mechanical properties of a novel PVA hydrogel in shear and unconfined compression. **Biomaterials**, v.22, p.799, 2001.
- [33] EL-TANTAWY, F., ADBEL-KADER, K. M., KANEKO, F., SUNG, Y. K., Physical properties of CdS-poly (vinyl alcohol) nanoconducting composite synthesized by organosol techniques and novel application potential. **European Polymer Journal**, v.40, p.415, 2004.
- [34] MBHELE, Z. H., SALEMANE, M. G., VAN SITTEERT, C. G. C. E., NEDELJKOVIC, J. M., DJOKOVIC, V., LUYT, A. S., Fabrication and Characterization of Silver-Polyvinyl alcohol nanocomposite. **Chemistry Materials**, v.15, p.5019, 2003.

[35] CHANG, J. H., JANG, T. G., IHN, K. J., LEE, W. K., SUR, G. S., Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: Pristine clays and organoclays. **Journal of Polymer Science**, v.90, p.3208, 2003.

[36] RAM, S., MANDAL, T. K., Photoluminescence in small isotactic, atactic and syndiotactic PVA polymer molecules in water. **Chemical Physics**, v.303, p.121, 2004.

[37] STEVE, J. CHIPERA., DAVID, L. BISH., Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder x-ray diffraction analyses. **Clays and Clay Minerals**, v.49, n.5, p.398, 2001.

[38] GALAN, E., Properties and applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. **Clay Minerals**, v.31, p.443, 1996.

[39] SUÁREZ, B. M., GONZÁLEZ, F. L.V., RODRÍGUEZ, V. M. A., MARTÍN POZAS, J.M. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of 99 physico-chemical, textural and surface properties. **Applied Clay Science**, v.10, p.247, 1995.

[40] R, GIUSTETTO., O, WAHYUDI., Sorption of red dyes on palygorskite: Synthesis and stability of red/purple Mayan. **Nanocomposites Microporous and Mesoporous Materials**, v.142, p.221, 2011.

[41] ARAÚJO MELO, M. D., RUIZ, J A. C., MELO, A. F., SOBRINHO, E. V., AND MARTINELLI, A. E., Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p.352, 2002.

[42] H, ZOLLINGER., Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3 ed, Wiley-VCH, Weinheim. **Color Chemistry**, p.550, 2001.

-
- [43] GIONIS, V., KACANDES, G. H., KASTRITIS, I.D., CHRYSSIKOS, G. D., On the structure of palygorskite by mid and near-infrared spectroscopy. **American Mineralogist**, v.91, n.7, p.1125, 2006.
- [44] R, L. FROST., G, A. CASH., AND J, T. KLOPROGGE., Rocky Mountain leather, sepiolite and attapulgite an infrared emission spectroscopic study. **Vibrational Spectroscopy**, v.16, n.2-3, p.173, 1998.
- [45] SUÁREZ, M., GARCÍA-ROMERO, E., FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. **Applied Clay Science**, v.31, n.1-2, p.154, 2006.
- [46] MENDELOVICI, E., Infrared study of attapulgite and HCl treated attapulgite. **Clay and Clays Minerals**, v.21, n.2, p.115, 1973.
- [47] FROST, R. L., LOCOS, O. B., RUAN, H., & KLOPROGGE, J. T., Near-infrared and middle infra-red spectroscopic study of sepiolites and palygorskite. **Vibrational Spectroscopy**, v.27, n.1, p.1, 2001.
- [48] CAI, Y., XUE, J., & POLYA, D. A., A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites. **Spectrochimica Acta A**, v.66, n.2, p.282, 2007.
- [49] CHEN, H., ZHAO, Y., WANG, A. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. **Journal of Hazardous Materials**, vol.49, p.346, 2007.
- [50] AUGSBURGER, M.S., STRASSER, E., PERINO, E., MERCADER, R.C., PEDREGOSA, J.C. FTIR and Mössbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol.59, n.2, p.175, 1998.

-
- [51] K, S. W. SING; D, H. EVERETT; R. A. W, HAUL; L, MOSCOU; R. A. PIEROTTI; J, ROUQUEROL; T, SIEMIENIEWSKA., Reporting physisorption data for gas/solid systems. **International Union of Pure And Applied Chemistry**. v.57, n.4, p.603, 1985.
- [52] LIU, Q.; YAO, X.; CHENG, H.; FROST, R. L., An infrared spectroscopic comparison of four Chinese palygorskites. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v.96, p.784, 2012.
- [53] ZHANG, J.; WANG, Q.; CHEN, H.; WANG, A., XRF and nitrogen adsorption studies of acid-activated palygorskite. **Clay Minerals**. v.45, p.145, 2010.
- [54] FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E., Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**. v.44, p.43, 2009.
- [55] BOUDRICHE, L., CALVET, R., HAMDI, B., BALARD, H.; Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.392, n.1, p.45, 2011
- [56] GONZALEZ, F., PESQUERA, C., BENITO, I., MENDIOROZ, S., PAJARES, J.A.; Mechanism of acid activation of magnesian palygorskite. **Clays and Clay Minerals**, v.37, n.3, p.258, 1989.
- [57] WANG, C. C., JUANG, L. C., LEE, C. K., HSU, T. C., LEE, J. F., CHAO, H. P., Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.280, p.27, 2004.

-
- [58] GUGGENHEIM, S., AND KOSTER VAN GROOS, A.F., Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Thermal Analysis. **Clays and Clay Minerals**, v.49, p.433, 2001.
- [59] GAN, F. Q., ZHOU, J. M., WANG, H. Y., DU, C. W., CHEN, X. Q., Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite. **Water Research**, v.43, n.11, p.2907, 2009.
- [60] COSTA, E. S. JR., MANSUR, H. SANDER., Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v.31, n.6, p.1460, 2008.
- [61] RICCIARDI, R., AURIEMMA, F., ROSA, C., LAUPRÊTRE, F., X-ray Diffraction Analysis of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, Obtained by Freezing and Thawing Techniques. **Macromolecules**, v.37, p.1921, 2004.
- [62] GARCÍA-CERDA, L. A., ESCAREÑO-CASTRO, M. U., SALAZAR-ZERTUCHE. M., Preparation and characterization of polyvinyl alcohol–cobalt ferrite nanocomposites. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.353, p.808, 2007.
- [63] HOLLAND, B. J., HAY, J. N., The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). **Polymer**, v. 42, p.6775, 2001.
- [64] EL-HEFIAN, E. A.; NASEF, M. M; YAHAYA, A. H. Preparation and Characterization of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) Blended Films: Mechanical, Thermal and Surface Investigations. **E-Journal of Chemistry**, v.8, p.91, 2011.
- [65] L AGRAWAL, S., AWADHIA, S., DSC and conductivity studies on PVA based proton conducting gel electrolytes. **Bulletin of Materials Science**, v.27, n.6, p.523, 2004.

[66] BITTENCOURT, P. R. S., HECHENLEITNER, A. A. W., PINEDA, E. A. G., “Lignina Kraft em blendas com álcool polivinílico: caracterização e efeito de radiação UV nos filmes”. **Dissertação de mestrado**, 2002.

[67] CASTRO, R. E. N., TOLEDO, E. A., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C., “Crystallization and miscibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends”. **Journal of Materials Science** v.38, p.699, 2003.

[68] CORRADINI, E.; PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W.; “Estudos de misturas de Álcool Polivinílico com Lignina Alcalina de Bagaço de Cana”. **Dissertação de mestrado**, p.28-29, 1999.

[69] UDDIN, A.J., FUJIE, M., SEMBO, S. & GOTOH, Y. – **Carbohydrate Polymers** v.87, p.799, 2012.

9.0 ANEXOS

ANEXO 1. FICHA DA PALIGORSQUITA “IN-NATURA” DA SOCIEDADE DE MINERAIS E ARGILAS.

SOURCE CLAY PHYSICAL/CHEMICAL DATA

Listed below are data from Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-metallic Minerals, edited by H. Van Olphen and J.J. Fripiat, published by Pergamon Press. The data is available only for source clay minerals, not special clay minerals. Data shown below for special clay minerals is unofficial data. For providing updated information, please contact The Clay Minerals Society, Leslie Shivers, Manager, P.O. Box 460130, Aurora, CO 80046-0130 USA. Phone: (303)680-9002, FAX: (303)680-9003, Email: cms@clays.org.

SOURCE CLAY MINERALS

Palygorskite(Attapulgite) PFI-1

ORIGIN: Hawthorne formation (miocene)

County of Gadsden, State of Florida, USA

LOCATION: SE 1/4 NW 1/4 sec. 10, T 3 N, R 3 W., topographic map Dogtown, Florida (7.5'), Collected at the Luten mine from the first foot of claybed after stripping of overburden, October 13, 1972.

CHEMICAL COMPOSITION (%): SiO₂: 60.9, Al₂O₃: 10.4, TiO₂: 0.49, Fe₂O₃: 2.98, FeO: 0.40, MnO: 0.058, MgO: 10.2, CaO: 1.98, Na₂O: 0.058, K₂O: 0.80, F: 0.542, P₂O₅: 0.80, S: 0.11, Loss on heating: -550°C: 8.66; 550-1000°C: 1.65.

CATION EXCHANGE CAPACITY (CEC): 19.5 meq/100g

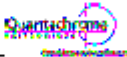
SURFACE AREA: N₂ area: 136.35 +/- 0.31 m²/g

THERMAL ANALYSIS: DTA: endotherm at 170°C, exotherm at 905°C, desorption of water; 230-300, desorption of adsorbed water; 495°C; 550°C, dehydroxylation; 840°C. TG: Loss of absorbed water 12.96% (theory 14%), loss of structural water 5.52%.


INFRARED SPECTROSCOPY: The spectrum indicates fairly pure attapulgite. A trace of quartz is detectable (780 and 800 cm⁻¹). The spectrum shows considerable shifts upon drying of the sample in the OH stretching region (3000-3700 cm⁻¹) and in the Si-O stretching region (1000-1200 cm⁻¹). These shifts are reversible.

STRUCTURE: (Mg₃₃Ca₆₂Na₀₄K₁₃)[Al_{11.50}Fe(III)₅₂Fe(II)₀₁Mn₀₁Mg_{1.91}Ti₀₆][Si_{7.88}Al_{1.22}]O₂₀(OH)₄, Octahedral charge: -1.87, Tetrahedral charge: -2.22, Interlayer charge: -2.09, Unbalanced charge: 0.00


ANEXO 2. FICHA DE ANÁLISE TESTURAL POR ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N₂ (BET) DA PALIGORSQUITA "IN-NATURA".

Universidade Federal do Paraná Quantachrome NovaWin ©1994-2007, Quantachrome Instruments v10.01		
<hr/>		
Analyte Operator: UFPR Sample ID: Paligorsquita Sample Desc: Leandro Sample weight: 0.19383 g Outgas Time: 2.0 hrs Analyte gas: Nitrogen Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des) Analyte Time: 797.2 min Cell ID: 1	Date: 2012/06/28 Filename: Comment: Leandro/Wypych Sample Volume: 0.19383 cc Outgas Temp: 300.0 C Bath Temp: 77.3 K Equil time: 60/60 sec (ads/des) End of run: 2012/06/28 14:09:11	Report Operator: UFPR Date: 4/17/2014 C:\Q\data\Physisorb\Paligorsquita.qps Sample Density: 1 g/cc Equil timeout: 240/240 sec (ads/des) Instrument: Nova Station A
Area-Volume Summary		
Data Reduction Parameters Data		
Adsorbate Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature 77.350K Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc
Surface Area Data		
MultiPoint BET..... 1.253e+02 m ² /g BJH method cumulative adsorption surface area..... 7.188e+01 m ² /g BJH method cumulative desorption surface area..... 8.184e+01 m ² /g DH method cumulative adsorption surface area..... 7.313e+01 m ² /g DH method cumulative desorption surface area..... 8.306e+01 m ² /g		
Pore Volume Data		
Total pore volume for pores with Radius less than 894.23 Å at P/Po = 0.989157..... 3.739e-01 cc/g BJH method cumulative adsorption pore volume..... 3.433e-01 cc/g BJH method cumulative desorption pore volume..... 3.484e-01 cc/g DH method cumulative adsorption pore volume..... 3.351e-01 cc/g DH method cumulative desorption pore volume..... 3.402e-01 cc/g HK method cumulative pore volume..... 5.281e-02 cc/g SF method cumulative pore volume..... 5.386e-02 cc/g		
Pore Size Data		
Average pore Radius..... 5.968e+01 Å BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))..... 1.534e+01 Å BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))..... 1.809e+01 Å DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))..... 1.534e+01 Å DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))..... 1.809e+01 Å HK method pore Radius (Mode)..... 1.838e+00 Å SF method pore Radius (Mode)..... 1.754e+00 Å		

ANEXO 3. FICHA DE ANÁLISE TESTURAL POR ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N₂ (BET) DA MATERIL HÍBRIDO PGS/ALM.

Universidade Federal do Paraná Quantachrome NovaWin ©1994-2007, Quantachrome Instruments v10.01		
<hr/>		
Analysis Operator: UFPR Sample ID: NOVA8 Sample Desc: Leandro Sample weight: 0.22142 g Outgas Time: 17.0 hrs Analysis gas: Nitrogen Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des) Analysis Time: 800.8 min Cell ID: 2	Date: 2012/06/28 Filename: C:\QCdata\Physisorb\NOVA8.qps Comment: Leandro/Wypych Sample Volume: 0.22142 cc Outgas Temp: 40.0 C Bath Temp: 77.3 K Equil time: 60/60 sec (ads/des) End of run: 2012/06/28 14:12:47	Report Operator: UFPR Date: 4/17/2014 Sample Density: 1 g/cc Equil timeout: 240/240 sec (ads/des) Instrument: Nova Station B
Area-Volume Summary		
Data Reduction Parameters Data		
Adsorbate Nitrogen Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature 77.350K Cross Section: 16.200 Å²	Liquid Density: 0.808 g/cc
Surface Area Data		
MultiPoint BET..... 1.305e+02 m²/g BJH method cumulative adsorption surface area..... 7.760e+01 m²/g BJH method cumulative desorption surface area..... 8.267e+01 m²/g DH method cumulative adsorption surface area..... 7.887e+01 m²/g DH method cumulative desorption surface area..... 8.382e+01 m²/g		
Pore Volume Data		
Total pore volume for pores with Radius less than 705.31 Å at P/Po = 0.986199..... 4.930e-01 cc/g BJH method cumulative adsorption pore volume..... 4.632e-01 cc/g BJH method cumulative desorption pore volume..... 4.676e-01 cc/g DH method cumulative adsorption pore volume..... 4.517e-01 cc/g DH method cumulative desorption pore volume..... 4.559e-01 cc/g HK method cumulative pore volume..... 5.362e-02 cc/g SF method cumulative pore volume..... 5.482e-02 cc/g		
Pore Size Data		
Average pore Radius..... 7.556e+01 Å BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))..... 1.539e+01 Å BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))..... 1.803e+01 Å DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))..... 1.539e+01 Å DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))..... 1.803e+01 Å HK method pore Radius (Mode)..... 1.838e+00 Å SF method pore Radius (Mode)..... 1.754e+00 Å		

ANEXO 4. FICHA DE ANÁLISE TESTURAL POR ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N₂ (BET) DA MATERIL HÍBRIDO PGS/VC.

Universidade Federal do Paraná Quantachrome NovaWin ©1994-2007, Quantachrome Instruments v10.01		
--	--	---

Analysis Operator: UFPR Sample ID: NOVA9 Sample Desc: Leandro Sample weight: 0.19815 g Outgas Time: 2.0 hrs Analysis gas: Nitrogen Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des) Analysis Time: 671.4 min Cell ID: 1	Data: 2012/07/01 Filename: C:\Q\data\Physisorb\NOVA9_qps Comment: Leandro/Wypych Sample Volume: 0.19815 cc Outgas Temp: 120.0 C Bath Temp: 77.3 K Equil time: 60/60 sec (ads/des) End of run: 2012/07/01 15:03:26	Report Operator: UFPR Date: 5/21/2014 Sample Density: 1 g/cc Equil timeout: 240/240 sec (ads/des) Instrument: Nova Station A
--	---	--

Area-Volume Summary

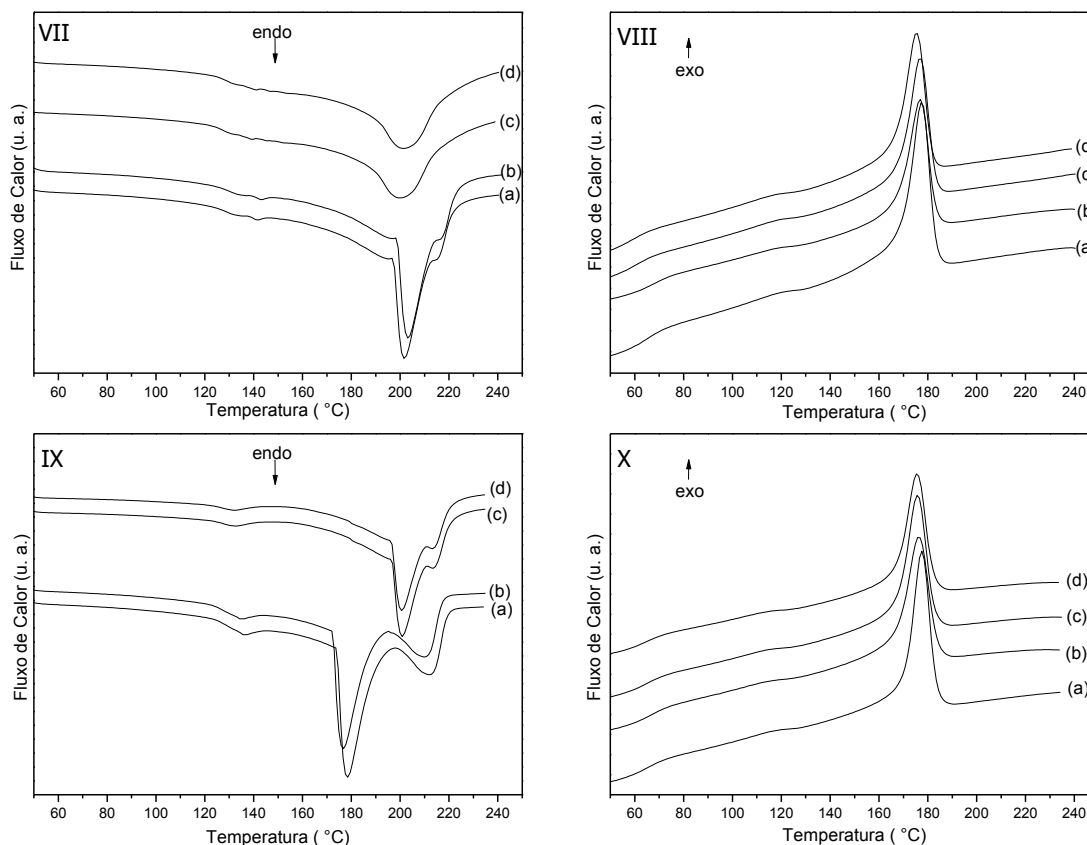
Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Surface Area Data	
MultiPoint BET.....	1.532e+02 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	9.179e+01 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area.....	1.030e+02 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area.....	9.311e+01 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area.....	1.042e+02 m ² /g

Pore Volume Data	
Total pore volume for pores with Radius less than 793.26 Å at P/Po = 0.987754.....	6.594e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	6.248e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	6.329e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	6.088e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	6.172e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	6.545e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	6.666e-02 cc/g

Pore Size Data	
Average pore Radius.....	8.611e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	5.557e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.497e+02 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	5.557e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.497e+02 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	2.261e+00 Å

ANEXO 5. CURVAS DE DSC (AQUECIMENTO = VII, IX E ESFRIAMENTO = VIII, X) DOS COMPÓSITOS PVA UTILIZANDO COMO CARGA DOS MATERIAIS HÍBRIDOS PGS/ALM (VII, VIII) E PGS/VC (IX, X) COM DIFERENTE PERCENTAGEM EM RELAÇÃO À MASSA DO PVA: PGS/ALM (a-b 2%), (c-d 5%), PGS/VC (a-b 2%), (c-d 3%).



ANEXO 6. PARÂMETROS TÉRMICOS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PVA COM MATERIAL HÍBRIDO PGS/ALM E PGS/VC.

Amostra	Fusão		Cristalização	
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
PVA PGS/ALM 3,0 %	201,7	-33,93	177,4	47,72
PVA PGS/ALM 3,0 %	203,0	-28,39	176,9	37,36
PVA PGS/ALM 5,0 %	201,9	-39,32	177,2	42,27
PVA PGS/ALM 5,0 %	200,1	-48,22	175,7	33,59
PVA PGS/VC 2,0 %	211,8	-37,47	177,5	40,84
PVA PGS/VC 2,0 %	209,7	-35,81	176,9	37,36
PVA PGS/VC 3,0 %	200,8	-58,14	175,8	34,31
PVA PGS/VC 3,0 %	200,6	-52,70	175,7	31,11